

Computersimulation
kinetischer ESR-Spektren und die Anwendung
auf Elektronenaustauschreaktionen zwischen Chinonen
und den entsprechenden Semichinonen

von
Günter Stiegler
aus
Alfalter

Diss. Erlangen
1983

1983#381

**Computersimulation
kinetischer ESR-Spektren und die Anwendung
auf Elektronenaustauschreaktionen zwischen Chinonen
und den entsprechenden Semichinonen**

**Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg**

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Günter Stiegler

aus

Alfalter

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: .

27.Juli 1983

Vorsitzender der Prüfungskommission:

Professor Dr.K.Jacobs

Erstberichterstatte:

Professor Dr.W.Jaenicke

Zweitberichterstatte:

Professor Dr.F.Dickert

Diese Arbeit wurde von Oktober 1980 bis Februar 1983 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg ausgeführt.

Herrn Prof. Dr.W.Jaenicke möchte ich besonders danken für die Aufnahme in des Institut, für sein stetiges Interesse an dieser Arbeit und für seinen wissenschaftlichen Einblick bei den vielen Diskussionen.

Herrn Dr.G.Grampp danke ich für zahlreiche nützliche Hinweise zur ESR-Spektroskopie und zur Kinetik der Elektronenübertragungsreaktionen, sowie Herrn Prof. Dr.F.Dickert für wertvolle Diskussionen zur Dichtematrixtheorie.

Ebenso hilfreich waren die vielen wissenschaftlichen Erörterungen mit einer Reihe meiner Kollegen, insbesondere den Herren C.Rüssel, G.von Coll und W.Harrer.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die großzügige Gewährung eines Stipendiums.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Die theoretische Behandlung des ESR-Experimentes einschließlich einer Linienformanalyse der Spektren	8
2.1.	Elektronenaustauschreaktionen bei organischen Radikalen	8
2.2.	Theoretische Grundlagen des ESR-Experimentes, wie sie für die Computersimulation benötigt werden	13
2.2.1	Der Spin-Hamilton-Operator	13
2.2.2	Auswahlregeln, Spinquantenzahlen, Anzahl der Linien	13
2.2.3	Die Hyperfeinkopplungskonstanten	20
2.3.	Die Linienform von ESR-Spektren	21
2.3.1.	Das Prinzip des Dichtematrixformalismus	21
2.3.2	Die Linienform eines statischen ESR-Spektrums	24
2.3.3	Die Linienform eines kinetischen ESR-Spektrums	25
2.3.4	Die Berechnung eines kinetischen Spektrums nach dem Dichtematrixformalismus von Kaplan und Alexander	26
2.3.5	Intramolekulare Austauscheffekte	27
2.3.6	Intermolekulare Austauscheffekte	29
2.4.	Die ESR-Linienformanalyse bei intermolekularen Elektronenübertragungen	30
2.4.1	Berechnung in Liouville-Darstellung	31
2.4.2	Berechnung der kinetischen ESR-Spektren für Elektronenübertragungen nach Kaplan und Alexander und der Vereinfachung von Norris	38
3.	Das Computerprogramm ESRETR zur Berechnung von kinetischen ESR-Spektren	42
3.1.	Das Programm ESRETR und seine Unterprogramme	43
3.1.1	Die Unterprogramme von ESRETR	45
3.2.	Eingabe der Daten	48

4.	Experimentelle Methoden	51
4.1.	Elektrochemische Strömungszelle zur Darstellung von Radikationen	51
4.1.1	Die geometrische Anordnung der elektrochemischen Strömungszelle	53
4.1.2	Die Temperatursteuering und -messung	58
4.1.3	Kurze Theorie der elektrochemischen Strömungszelle	59
4.2.	Die Aufnahme der experimentellen ESR-Spektren	61
4.2.1	Das ESR-Spektrometer	61
4.2.2	Aufnahme und Digitalisierung der Spektren	61
4.3.	Auswertung der experimentellen ESR-Spektren	63
4.3.1	Gewinnung der Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Spektren	64
4.3.2	Grenzen und Genauigkeit des Verfahrens	66
4.4.	Bestimmung der Aktivierungsgrößen	67
5.	Ergebnisse der kinetischen Messungen	69
5.1.	Die untersuchten Substanzen	69
5.2.	HMO-Berechnungen an den untersuchten Chinonen	72
5.3.	Kinetische ESR-Spektren und Spektrensimulationen zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten	78
5.3.1	Das Benzochinon/Benzosemichinon-System	78
5.3.2	2,6-Dimethyl-1,4-Benzochinon	80
5.3.3	Durochinon	81
5.3.4	1,4-Naphthochinon	82
5.3.5	Vitamin K3	83
5.3.6	Vitamin K1	87
5.3.7	Anthrachinon	91
5.4.	Diffusionskorrektur der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten	93

6.	Interpretation der Ergebnisse	
6.1.	Die Theorie der Elektronenübertragungsreaktionen nach R.A. Marcus	98
6.1.1	Die innere Reorganisationsenergie λ_i	102
6.1.2	Die äußere Reorganisationsenergie λ_o	104
6.2.	Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach Marcus	105
6.2.2	Berechnung der äußeren Reorganisationsenergie nach dem Ellipsoidenmodell	107
6.3.	Berechnung der Marcusschen Aktivierungsgrößen aus experimentellen Daten	110
6.4.	Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit den nach Marcus berechneten Parametern	112
7.	Zusammenfassung	116
8.	Anhang: Substanzen, Lösungsmittel, Leitsalz	118
9.	Literaturverzeichnis	119
10.	Rechenprogramme	125

1. Einleitung

Seit dem ersten erfolgreichen ESR-Experiment im Jahr 1945 fand die Elektronenspinresonanz-Spektroskopie ein stetiges Interesse sowohl von experimentell arbeitenden als auch von theoretischen Chemikern. Je mehr die Geräte verfeinert wurden, desto mehr Informationen ließen sich aus den Spektren gewinnen, was wiederum zu einer Fortentwicklung der theoretischen Grundlagen führte. Im allgemeinen werden die ESR-Spektren heute sehr gut verstanden und können durch hochentwickelte Computerprogramme berechnet werden.

Es sind im Wesentlichen drei Hauptinformationen, die aus den experimentellen ESR-Spektren gewonnen werden können.

Die eine ist der g-Faktor oder bei Feststoffen der dreidimensionale g-Tensor. In einem Magnetfeld der Stärke H_z hat ein Elektron mit Spin $1/2$ die Zeeman-Energien:

$$E = \pm 1/2 g_e \mu_B H_z$$

g_e ist der g-Faktor des Elektrons. Bei einem freien Elektron ist $g = 2,0023$, ist das Elektron gebunden, so treten kleine, aber meßbare Unterschiede auf. Deshalb ist der g-Faktor zur Identifikation von Substanzen, insbesondere von paramagnetischen Übergangsmetallkomplexen, geeignet.

Die zweite große ESR-Information ist die isotrope Hyperfeinstruktur bei organischen Radikalen in Lösung, die durch Wechselwirkung des Elektronenspins mit dem Kernspin magnetischer Atomkerne zustande kommt. Sie bestimmt das typische optische Bild eines ESR-Spektrums. Durch die aus der Hyperfeinstruktur erhältlichen Kopplungskonstanten lassen sich in einzigartiger Weise Wellenfunktionen eines elektronischen Systems experimentell überprüfen, da die Kopplungskonstante proportional zur Aufenthaltswahrscheinlichkeit des ungepaarten Elektrons an einem bestimmten Ort des Moleküls ist.

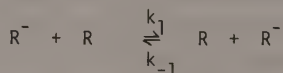


Die dritte Information läßt sich aus der Form des ESR-Linien erhalten. Wegen der Heisenbergschen Unschärferelation hängt die Breite einer Absorptionslinie immer mit einer Energieunschärfe und damit mit zeitabhängigen Prozessen zusammen. Somit erlaubt eine Linienformanalyse Rückschlüsse auf Relaxationszeiten, moleküldynamische Effekte und auf schnelle chemische Reaktionen. Die theoretischen Grundlagen dafür sind die klassischen Blochschen Gleichungen, die Dichte- und Relaxationsmatrixtheorie.

Mit ESR lassen sich etwa um den Faktor 1000 bis 100000 schnellere dynamische Effekte messen als mit der NMR-Spektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy). Es können Geschwindigkeitskonstanten erster oder pseudo erster Ordnung von 10^5 bis 10^9 s^{-1} untersucht werden. Außerdem lassen sich mit dynamischer magnetischer Spektroskopie Reaktionen studieren, die nach außen hin keinerlei chemische Umsetzung darstellen und deren Gibbssche Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ = 0$ ist. Durch Relaxationsmethoden wie Drucksprung, Temperatursprung usw. können solche Reaktionen überhaupt nicht kinetisch untersucht werden.

Auch die in dieser Arbeit vermessenen Elektronenübertragungsreaktionen gehören zu dieser Klasse.

Eine der elementarsten chemischen Reaktionen ist der Elektronenaustausch eines Radikalanions oder Radikalkations mit der dazugehörigen diamagnetischen Neutralsubstanz:



Diese Reaktion ist von besonderem theoretischen Interesse und es gibt dafür einfache Modelle, wie zum Beispiel die Theorie der Elektronenübertragungen von R.A.Marcus, die experimentell relativ leicht nachprüfbar sind.

Die weitaus meisten kinetischen Untersuchungen von solchen Elektronenübertragungen an organischen Molekülen erfolgten durch Linienbreitenmessungen bei NMR- oder ESR-Spektren. Jedoch ist hier ESR besser geeignet, da es sich um paramagnetische Moleküle handelt und die Geschwindigkeitskonstanten sehr groß sind, so daß man an die Grenze des NMR-Meßbereiches gelangt.

Die eben genannten homogenen Elektronenübertragungsreaktionen genügen einer Kinetik zweiter Ordnung bezüglich der Radikal- und der Neutralsubstanzkonzentration, beziehungsweise pseudo erster Ordnung bezüglich der Konzentration an Neutralmolekülen. Gemessen wird mit ESR die Geschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung, die der Konzentration an Neutralsubstanz proportional ist und die sich durch Änderung dieser ebenfalls über einen weiten Bereich hin verändern läßt. Dadurch kann man zwei Grenzfälle realisieren:

Langsamer Austauschfall: Hier sind die ESR-Linien nur wenig verbreitert und das Spektrum ist vollständig aufgelöst.

Schneller Austauschfall: Das gesamte ESR-Spektrum ist zu einer einzigen Linie zusammengeschrunpft.

Für die beiden Grenzfälle stehen einfache Gleichungen zur Auswertung bereit / 1,2/

Ist man zur Auswertung auf einen dieser beiden Grenzfälle angewiesen, so bedeutet das eine sehr starke experimentelle Einschränkung, denn einerseits lassen sich nicht immer die erforderlichen Konzentrationen an Neutralsubstanz herstellen, um im schnellen Austauschfall messen zu können. Andererseits können insbesondere komplizierte linienreiche Spektren nicht immer voll aufgelöst werden, um die Bedingungen für den langsamen Austauschfall exakt zu verwirklichen. So wurden zwar die Bereiche für die beiden Grenzfälle durch verschiedene Kunstgriffe erweitert, wie partielle Computersimulation mit unterschiedlichen Grundlinienbreiten /3/, oder die Korrektur der

Auswerteformel für den schnellen Austauschfall durch das 2. und 4. Moment des Spektrums / 4/. Das alles ist jedoch mühsam und führt mitunter zu großen Fehlern, weil beispielsweise die Spektralmomente nur bei gut interpretierbaren ESR-Spektren hinreichend genau bestimmbar sind und bei kinetischen Spektren die Breite nicht für alle Linien gleich ist.

Auch waren die experimentellen Methoden nicht immer hinreichend. So muß beispielsweise bei Messung im langsamen Austauschfall die Radikalkonzentration konstant bleiben, weil eine Veränderung der Intensität einer Linie leicht zu einer Fehlinterpretation führen kann. Diese Gefahr besteht schon bei mäßig stabilen Radikalen.

So differieren die in der Literatur verbreiteten Geschwindigkeitskonstanten für den homogenen Elektronenaustausch selbst bei einem der einfachsten Systeme, dem 1,4-Benzochinon, beträchtlich / 5,6 /.

Um die kinetischen ESR-Spektren im gesamten Geschwindigkeitsbereich auswerten zu können, wurde ein Computerprogramm entwickelt, das auf dem Dichtematrixformalismus nach Kaplan und Alexander basiert und das eine vollständige Linienformanalyse gestattet.

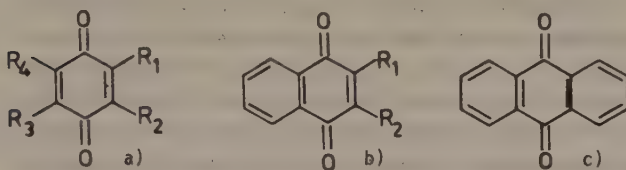
Die auf diese Art berechneten Spektren können durch ein ebenfalls entwickeltes Zeichenprogramm mit einem digitalen Zeichengerät (Plotter) in beliebiger Größe dargestellt werden, so daß sie durch Übereinanderlegen direkt mit den experimentellen Spektren verglichen werden können.

In den Extremfällen schneller und langsamer Austausch (slow and fast exchange approximation) liefert diese Spektrensimulation die gleichen Geschwindigkeitskonstanten wie eine Auswertung "von Hand". Dies wurde an einfachen Beispielen, wie dem 1,4-Benzochinon, nachvollzogen.

Doch ist mit dem Programm auch der Zwischenbereich, der viel häufiger der Realität entspricht, auswertbar.

In der vorliegenden Arbeit wurden Elektronenübertragungsreaktionen an chinoiden Systemen untersucht. Viele dieser Substanzen kommen in der Natur vor und spielen dort als Elektronenüberträger eine wichtige Rolle / 7/.

Alle untersuchten Substanzen leiten sich vom 1,4-Benzochinon (a), 1,4-Naphthochinon (b), und 9,10-Anthrachinon (c) ab:



Zu der Substanzklasse zählen die Vitamine K_1 , K_2 , K_3 (Menadion) und das Vitamin-E-Chinon oder Tocopherylchinon. Die ESR-Spektren dieser Verbindungen sind, abgesehen von ihren einfachen unsubstituierten Vertretern, bereits recht kompliziert. Sie bestehen aus mehr als 100 Linien, oftmals überlappen sich sehr eng zusammenliegende Linien. Deshalb konnte nicht im langsamen Austauschfall gemessen werden, andererseits gelang es bei keiner dieser Substanzen, den schnellen Austauschfall zu realisieren, weil dazu Konzentrationen von mehr als 1 Mol/l nötig gewesen wären, wofür die Löslichkeit in den verwendeten Lösungsmitteln nicht ausreichte.

So sind die Geschwindigkeitskonstanten des homogenen Elektronenaustausches mittels ESR nur durch eine vollständige Linienformanalyse zugänglich.

Um optimal aufgelöste und unverzerrte Spektren zu erhalten, mußte eine langsame Aufnahmegeschwindigkeit sowie eine kleine Modulationsamplitude gewählt werden. Dazu ist es notwendig, die experimentellen Bedingungen wie Radikal- und Neutralsubstanzkonzentration über einen Zeitraum von mehreren Stunden konstant zu halten.

Da die untersuchten Radikale in den verwendeten Lösungsmitteln nicht annähernd so lange stabil sind, wurde eine Strömungsapparatur für kontinuierliche Strömung konstruiert. Sie erlaubt die elektrochemische Darstellung der Radikale direkt im ESR-Hohlraumresonator bei langsamer Strömung. So bleiben die Meßbedingungen bei gleichmäßiger Strömung ebenfalls konstant. Die erzeugte Radikalkonzentration kann aus Elektrolysestrom und Fließgeschwindigkeit bestimmt werden. Im Gegensatz zu anderen Elektrolysemethoden hat man eine Zeitabhängigkeit über die Fließgeschwindigkeit, so daß auf eine problematische elektronische Integration des Stromes über die Zeit verzichtet werden kann.

Die Temperatur in der elektrochemischen Strömungszelle ist über einen großen Bereich, von -20 bis $+150^{\circ}\text{C}$ steuerbar, so daß auch die Temperaturabhängigkeit des Elektronenaustausches bei den untersuchten Chinonverbindungen gemessen werden konnte. Die so erhaltenen Aktivierungsgrößen lassen sich durch Theorien zur Elektronenübertragung, wie zum Beispiel nach R.A.Marcus, interpretieren.

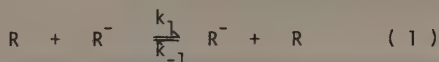
Die Ziele dieser Arbeit lassen sich kurz zusammenfassen:

- a) Entwicklung eines Fortran-Computerprogrammes zur Simulation und Auswertung von kinetischen ESR-Spektren.
- b) Untersuchung von Elektronenübertragungsreaktionen an biochemischen Chinonverbindungen mit Hilfe der ESR-Spektroskopie. Die Darstellung der Radikale erfolgt durch eine elektrochemische Strömungsapparatur.
- c) Bestimmung der Aktivierungsgrößen aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten des Elektronenaustausches nach Eyring.
Korrelation der Ergebnisse mit der Elektronenübertragungstheorie nach R.A. Marcus.

2. Die theoretische Behandlung des ESR-Experimentes einschließlich einer Linienformanalyse der Spektren

2.1. Elektronenaustauschreaktionen bei organischen Radikalen und deren Beeinflussung der ESR-Linienform

Die Kinetik des homogenen Elektronenaustausches eines organischen Radikals mit seinem zugehörigen Neutralmolekül kann durch eine ESR-Linienformanalyse untersucht werden.



R^- ist ein organisches Radikalanion, R seine zugehörige Neutralsubstanz. Die Geschwindigkeitskonstante ist $k_{ex} = k_1 = k_{-1}$, die Gibbssche Reaktionsenthalpie $\Delta G^\circ = 0$.

Es handelt sich um eine bimolekulare Reaktion. Für deren Geschwindigkeit v gilt:

$$v = k_{ex} \cdot c_R \cdot c_{R^-} \quad (2)$$

Im Gleichgewichtszustand ist die Lebensdauer des Radikals gegeben durch:

$$\frac{1}{\tau_{R^-}} = k_{ex} \cdot c_R \quad (3)$$

Die Veränderung der Neutralsubstanzkonzentration beeinflusst also die reziproke Lebensdauer $1/\tau_{R^-}$ bei gleichbleibender Radikalkonzentration und damit auch die Linienbreite eines ESR-Spektrums.

In dem einen Extremfall sind die Linien des Spektrums nur wenig verbreitert und noch voll aufgelöst. Man spricht vom langsamen Austauschfall. Dafür wurde von Ward und Weissman eine Gleichung abgeleitet, die die Bestimmung von k_{ex} durch Messung der Verbreiterung einer einzelnen ESR-Linie gestattet / 1 / :

$$k_{ex} = \frac{1}{\tau_R \cdot c_R} = \frac{a \cdot (\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0)}{(1-p_j) \cdot c_R} \quad (5)$$

In dieser Gleichung bedeuten:

- τ_R - Lebensdauer des Radikals $R^\cdot$
- c_R - Konzentration der Neutralsubstanz R in mol/l
- $a = 2 \cdot \pi \cdot 2,803 \cdot 10^7 \sqrt{3} / 2 \text{ mT}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- ΔH_{pp} - Linienbreite von Spitze zu Spitze einer ESR-Linie
- ΔH_{pp}^0 - Grundlinienbreite ohne chemischen Austausch
- p_j - Statistischer Faktor der Linie j. p_j ist das Verhältnis der Intensität der Linie j zur Summe über alle Linienintensitäten des gesamten ESR-Spektrums.

$2,803 \cdot 10^7 \text{ mT}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ist das gyromagnetische Verhältnis, $\sqrt{3}/2$ ist der Umrechnungsfaktor von der Spitze-zu-Spitze-Linienbreite ΔH_{pp} auf die Halbwertsbreite einer Lorentzlinie / 8 /.

Für den anderen Grenzfall, den schnellen Austauschfall gilt die Auswertgleichung für die Geschwindigkeitskonstante k_{ex} / 2 /:

$$k_{ex} = \frac{b \cdot \nabla^{(2)}}{c_R (\Delta H_{pp} - \Delta H_{pp}^0)} \quad (6)$$

$b = 2,04 \cdot 10^6 \text{ mT}^{-1} \cdot \nabla^{(2)}$ ist das 2. Moment des ESR-Spektrums.

Das n-te Moment eines ESR-Spektrums ist: $\langle H^n \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} (H - H^0)^n Y dH$; / 57 /. H^0 ist die Magnetfeldstärke in der Mitte des Spektrums, Y die Intensität.

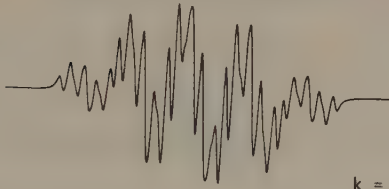
Die Gültigkeit von Gleichung (6) muß sehr sorgfältig bedacht werden. Das Auftreten einer einzigen Linie rechtfertigt noch nicht die Annahme des schnellen Austauschfalles / 4/. So wurden bei Auswertungen von kinetischen ESR-Spektren über diese Gleichung viele Fehler gemacht, weil deren Gültigkeitsbereich nicht eingehalten wurde.

Durch Computersimulation des ESR-Spektrums mit quantenmechanischen Methoden ist der ganze Geschwindigkeitsbereich theoretisch berechenbar und kann zur Auswertung herangezogen werden.

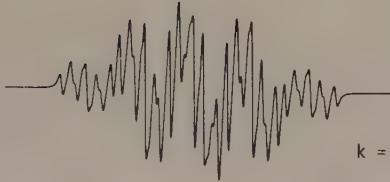
Die Veränderung der ESR-Linienform vom langsamen über mittleren bis zum schnellen Austauschfall soll hier am Beispiel des 2-Methyl-1,4-Naphthochinons oder Vitamins K_3 als Einführung gezeigt werden.

Die Spektren wurden mit dem in dieser Arbeit entwickelten Computerprogramm ESRETR simuliert.

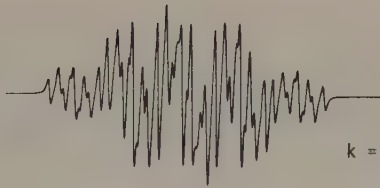
ELEKTRONENAUSTAUSCH, ESR-LINIENFORM



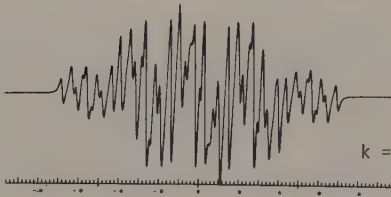
$$k = 1,60 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (d)$$



$$k = 8,00 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (c)$$



$$k = 2,00 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (b)$$

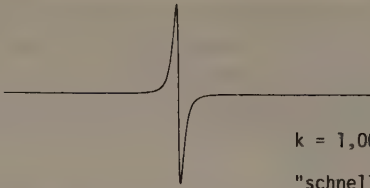


$$k = 1,00 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} \quad (a)$$

"langsamer Austauschfall"

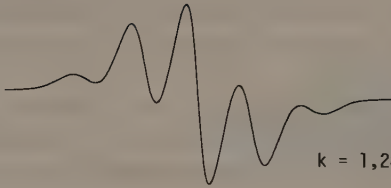
Abb. 1 a,b,c,d: Elektronenaustausch, kinetische ESR-Spektren Vitamin K_3 (Menadion), simuliert mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k in s^{-1} , pseudo erster Ordnung.

ELEKTROGENAUSTAUSCH, ESR-LINIENFORM

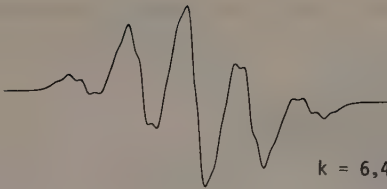


$$k = 1,00 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \quad (\text{h})$$

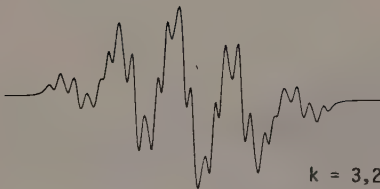
"schneller Austauschfall"



$$k = 1,28 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \quad (\text{g})$$



$$k = 6,40 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (\text{f})$$



$$k = 3,20 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \quad (\text{e})$$

Abb. 1 e,f,g,h: Elektronenaustausch, kinetische ESR-Spektren des Vitamin K_3 , simuliert mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten k in s^{-1} , pseudo erster Ordnung.

2.2. Theoretische Grundlagen des ESR-Experimentes, wie sie für die Computersimulation benötigt werden

2.2.1. Der Spin-Hamilton-Operator

Da zur Berechnung von kinetischen ESR-Spektren der Spin-Hamilton-Operator benutzt wird, soll hier kurz darauf eingegangen werden.

Bei den hier untersuchten Semichinonen handelt es sich um organische Radikale in Lösungsmitteln von hinreichend niedriger Viskosität. Somit können Anisotropien, wie sie bei Festkörperspektren auftreten, ausgeschlossen werden. Das vereinfacht die theoretische Behandlung des ESR-Experimentes erheblich. Anstelle des dreidimensionalen g-Tensors braucht nur der der g-Faktor berücksichtigt werden. Die Hyperfeinkopplungskonstanten sind richtungsunabhängig.

Als einfaches Beispiel soll ein Radikal mit Elektronenspin $S = 1/2$ und einem einzigen magnetischen Kern mit Spin $I = 1/2$ dienen. Findet keine Hyperfeinaufspaltung statt, so werden die Zeeman-Energien eines Elektrons und eines Kernes im Magnetfeld beschrieben durch den Operator:

$$H_0 = g_e \beta_e H_z S_z - g_N \beta_N H_z I_z \quad (7)$$

H_0 ist der isotrope Spin-Hamilton-Operator, g_e und g_N sind die g-Faktoren für Elektron und Kern, β_e und β_N sind die Bohrschen Magnetone für Elektron und Kern, H_z ist die Komponente des Magnetfeldes in eine ausgezeichnete Richtung, z.B. z-Richtung, S_z ist die Komponente des Elektronenspins in z-Richtung, I_z die des Kernspins.

Der erste Term in Gleichung (7) ist sehr viel größer als der zweite. Bei einem typischen ESR-Experiment mit einer Magnetfeldstärke von 300 mT führt er zu einer Aufspaltung der Energieniveaus um etwa 9 GHz zwischen den Zuständen des Elektrons, während die

Niveaus der Kernspinzustände um 13,5 MHz getrennt sind.

Tritt noch Hyperfeinwechselwirkung des Elektronenspins S mit dem Kernspin I auf, so muß zu Gleichung (7) noch ein Term hinzugefügt werden, der diese beschreibt:

$$H_0 = g_e \beta_e H_Z S_Z - g_N \beta_N H_Z I_Z + a \cdot I \cdot S \quad (8)$$

a ist die Hyperfeinkopplungskonstante. Durch Einführen der Schiebepersonal-schreibweise für die Spinoperatoren, vergleiche Gleichung (25), Seite 24, und durch Ausmultiplizieren des Skalarproduktes $a \cdot I \cdot S$ in Gleichung (8) erhält man:

$$H_0 = g_e \beta_e H_Z S_Z - g_N \beta_N H_Z I_Z + a I_Z S_Z + \frac{a}{2} (I_+ S_- + S_+ I_-) \quad (10)$$

Die Eigenfunktionen der Spinoperatoren S und I sind M_S und M_I . In der Diracschen Formulierung der Quantenmechanik setzt man solche Funktionen, die von rechts mit einer Matrix multipliziert werden können, in die Klammern $| \rangle$, solche, die sich von links mit einer Matrix multiplizieren lassen in die Klammern $\langle |$ (Diracsche "kets" und "bras"). Erstere sind Spaltenvektoren, letztere Zeilenvektoren. Zur Kennzeichnung von Spinbasisfunktionen wird in Zukunft die Diracsche Klammerschreibweise verwendet.

Als Basisfunktionen für den isotropen Spin-Hamilton-Operator H_0 dienen einfache Produktfunktionen aus Kern- und Elektronenspin $|M_S, M_I\rangle$.

Die Eigenwerte E und die Eigenfunktionen ψ von H_0 aus Gleichung (10) haben unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung die Form:

$$\begin{aligned} E_1 &= -1/2 g_e \beta_e H_Z - 1/2 g_N \beta_N H_Z - 1/4 \cdot a ; \quad \psi_1 = |-1/2, +1/2\rangle \\ E_2 &= -1/2 g_e \beta_e H_Z + 1/2 g_N \beta_N H_Z + 1/4 \cdot a ; \quad \psi_2 = |-1/2, -1/2\rangle \\ E_3 &= +1/2 g_e \beta_e H_Z + 1/2 g_N \beta_N H_Z - 1/4 \cdot a ; \quad \psi_3 = |+1/2, -1/2\rangle \\ E_4 &= +1/2 g_e \beta_e H_Z - 1/2 g_N \beta_N H_Z + 1/4 \cdot a ; \quad \psi_4 = |+1/2, +1/2\rangle \end{aligned}$$

2.2.2. Auswahlregeln, Spinquantenzahlen und Anzahl der Linien eines ESR-Spektrums

Die Auswahlregeln für die erlaubten Übergänge beim ESR-Experiment lauten:

$$\Delta M_S = 1$$

$$\Delta M_I = 0$$

Das heißt, es findet eine ESR-Absorption statt, wenn sich der Elektronenspin um 1 ändert, z.B. von $-1/2$ nach $+1/2$, während der Kernspin gleich bleibt. Unter Berücksichtigung dieser Auswahlregeln sind die erlaubten Übergänge des Beispiels auf Seite 13 mit dem zugehörigen Spin-Hamilton-Operator, Gleichung (10):

$$\psi_1 \leftrightarrow \psi_4$$

$$\psi_2 \leftrightarrow \psi_3$$

Die dazugehörigen Energiedifferenzen betragen:

$$\Delta E_{1,4} = g_e \beta_e H_z + 1/2 a$$

$$\Delta E_{2,3} = g_e \beta_e H_z - 1/2 a$$

Das ESR-Spektrum besteht also aus zwei Linien, die durch die Kopplungskonstante a getrennt sind. Schematisch wird dies an einem einfachen Energiediagramm dargestellt:

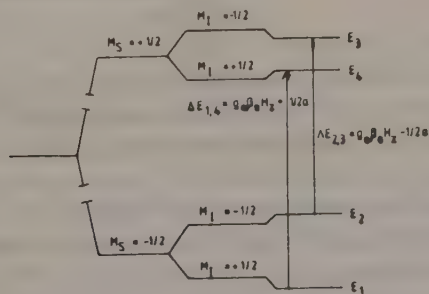


Abb. 2:

kein Magnetfeld, keine Hyperfein- wechselwirkung	Zeemanaufspaltung der Elektronen	Zeemanaufspaltung der Kerne	Hyperfeinwechsel- wirkung
--	-------------------------------------	--------------------------------	------------------------------

Im allgemeinen hat man bei organischen Radikalen eine Hyperfeinwechselwirkung mit mehreren magnetischen Kernen. Der Spin-Hamilton-Operator ist in erster Näherung gegeben durch:

$$H_0 \approx g_e \beta_e H_z S_z + \sum_i a_i I_z^{(i)} S_z \quad (11)$$

a_i ist die Kopplungskonstante des Kernes i , $I_z^{(i)}$ ist die Spinkomponente des Kernes i in z -Richtung, die Summation erfolgt über alle magnetischen Kerne.

Die Eigenwerte von H_0 , Gleichung (11), sind:

$$E = g_e \beta_e H_z M_S + \sum_i a_i M_I^{(i)} M_S \quad (12)$$

Die Anzahl der erlaubten Übergänge mit $\Delta M_S = 1$ und $\Delta M_I = 0$ ist:

$$n = \prod_i (2 I^{(i)} + 1) \quad (13)$$

Hat ein Radikal chemisch äquivalente Kerne, so ist die Anzahl der Linien verringert, weil viele Übergänge mehrfach entartet sind, die Intensitäten der Linien sind jedoch verschieden. Zur Simulation von Spektren ist es daher von Vorteil, wenn man die totale Spinquantenzahl M_F einführt:

$$M_F = \sum_j M_I^{(j)} \quad (14)$$

Auch hier lautet die Spinauswahlregel wiederum $\Delta M_F = 0$, die Anzahl der Linien ist $(2 \cdot j \cdot I + 1)$. Die Entartung einer Linie ist gegeben durch die Anzahl der Verwirklichungsmöglichkeiten ihrer Spinquantenzahl M_F . Für den häufigsten Fall $I=1/2$, bei Wasserstoff zum Beispiel, sind die Entartungen gleich den Binominalkoeffizienten des algebraischen Ausdrucks $(1+x)^j$, die man mit Hilfe des Pascalschen Dreiecks konstruieren kann. Ist der Kernspin $I \neq 1/2$, wie beispiels-

weise bei Stickstoff mit Kernspin $I = 1$, so erhält man die Intensitätsverteilung durch höhere Polynomalkoeffizienten.

ESR-Spektren mit vielen magnetischen Kernen werden deshalb so kompliziert, weil sich die Aufspaltungen, die von den einzelnen Kernen herrühren, multiplikativ fortsetzen. Man hat bei vielen organischen Radikalen eine Linienzahl von mehr als 1000, weshalb sich diese Spektren nur schwer interpretieren lassen.

Die Gesamtlinienzahl n_L eines Spektrums mit n_j Kernen des Kernspins I_j ist gegeben durch:

$$n_L = \prod_j (2n_j I_j + 1) \quad (15)$$

j ist die Nummerierung der verschiedenen magnetischen Kerne, enthält ein Radikal n_A verschiedene Kerne, so läuft j von 1 bis n_A .

Aus den Spinquantenzahlen M_F und deren Entartungen lassen sich Aufspaltungsmuster in Form von Strichspektren konstruieren, die bei der Interpretation von sehr linienreichen Spektren nützlich sind.

Als Ergänzung zu dem ESR-Simulationsprogramm ESR4 wurde ein Unterprogramm geschrieben, das die Konstruktion von Strichspektren ermöglicht / 89/.

Auch das kinetische ESR-Simulationsprogramm ESRETR enthält ein Unterprogramm zur Berechnung der Spinquantenzahlen M_F und deren Entartungen, wobei keinerlei Einschränkungen bezüglich Anzahl und Kernspin der magnetischen Atomkerne gelten / 9/.

Die Konstruktion eines Aufspaltungsmusters in Form von Strichspektren soll am Beispiel des 2-Methyl-1,4-Naphthosemichinons (Vitamin K_3) gezeigt werden.

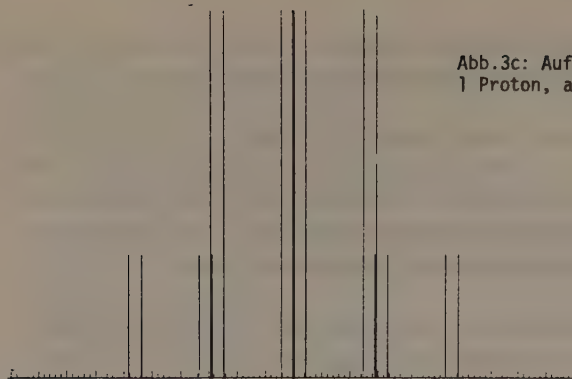


Abb.3c: Aufspaltung durch
1 Proton, $a_H=0,046$ mT

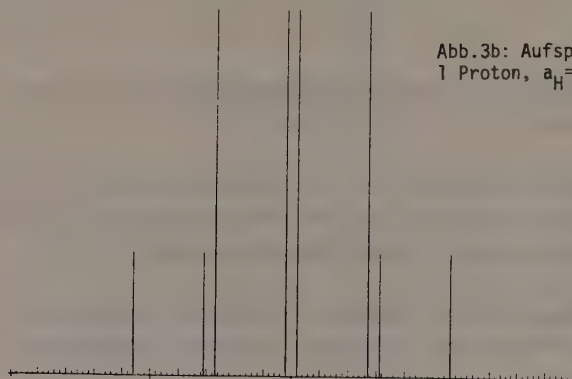


Abb.3b: Aufspaltung durch
1 Proton, $a_H=0,2497$ mT

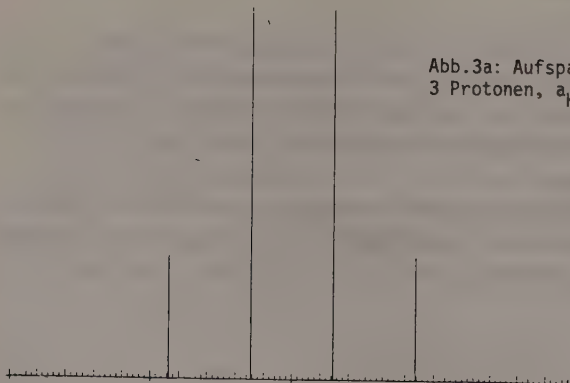


Abb.3a: Aufspaltung durch
3 Protonen, $a_H=0,2911$ mT

Abb.3 a,b,c: Strichspektrenkonstruktion für Vitamin K₃

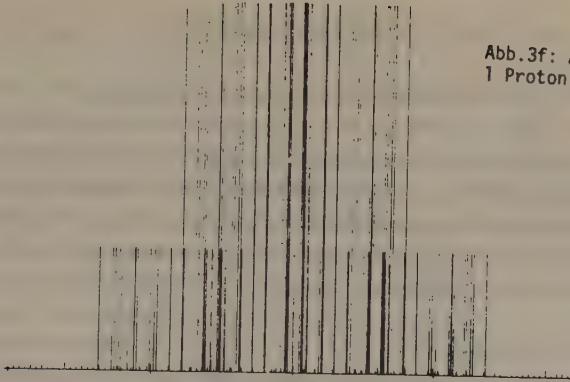


Abb.3f: Aufspaltung durch
1 Proton, $a_H=0,070$ mT

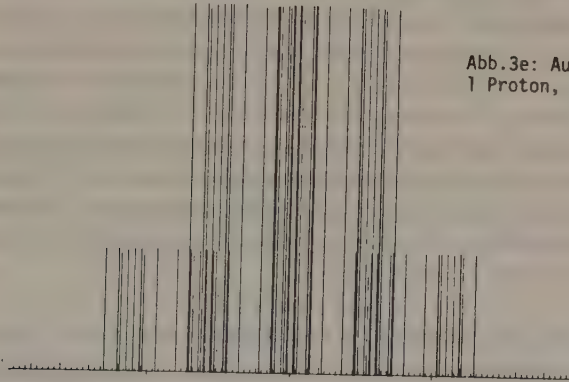


Abb.3e: Aufspaltung durch
1 Proton, $a_H=0,056$ mT

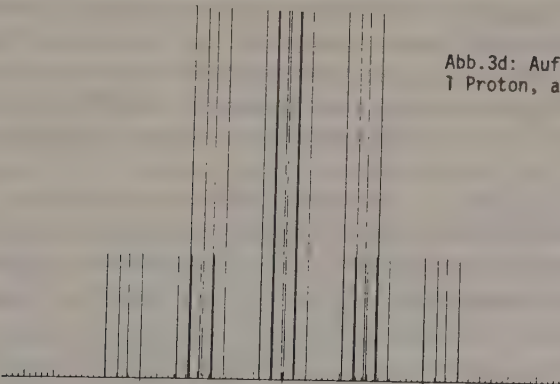


Abb.3d: Aufspaltung durch
1 Proton, $a_H=0,078$ mT

Abb. 3 b,c,d: Strichspektrenkonstruktion für Vitamin K₃

2.2.3. Die Hyperfeinkopplungskonstanten

Wird bei einem ESR-Spektrum wie üblicherweise die magnetische Feldstärke H gegen die erste Ableitung der Absorptionsintensität nach der Feldstärke, dY/dH , aufgetragen, so kann man die Hyperfeinkopplungskonstanten aus dem Abstand der Linien erhalten. Diese Abstände sind entweder die Kopplungskonstanten selbst, Vielfache davon oder beliebige Linearkombinationen. Letzteres erschwert die Interpretation von komplizierten Spektren beträchtlich.

Enthält ein organisches Radikal nur eine Art von chemisch äquivalenten Kernen, so kann man die Kopplungskonstante direkt durch Ausmessen des Abstandes zweier Linien bestimmen. Dies ist der Fall beim 1,4-Benzosemichinon mit dem einfachen 5-Linien-Spektrum und der Intensitätsverteilung 1:4:6:4:1. Der Abstand dieser Linien wird in der vorliegenden Arbeit zum Eichen des Magnetfeldes verwendet. Sind die Kopplungskonstanten aus komplizierteren Spektren zu bestimmen, so ist meist eine Computersimulation erforderlich. Auch die Konstruktion von Strichspektren oder die Berechnung von Autokorrelationsfunktionen / 10/, die zum Erkennen von periodischen Abständen dienen, ist hilfreich.

Besser als mit ESR können die Kopplungskonstanten mit der ENDOR-Technik bestimmt werden / 11/. ENDOR ist die Abkürzung für Electron-Nuclear-Double-Resonance. Bei diesem Verfahren kann durch zusätzliche Einstrahlung von Energie im MHz-Bereich die Hyperfeinwechselwirkung von bestimmten magnetischen Kernen aufgehoben werden und es ergeben sich stark vereinfachte Spektren, was aber mit dem Verlust der hohen Empfindlichkeit des ESR-Spektrometers erkauft werden muß.

Für die Simulation von kinetischen ESR-Spektren zur Ermittlung von Geschwindigkeitskonstanten ist eine genaue Kenntnis der Kopplungskonstanten Voraussetzung, weil sonst leicht Fehlinterpretationen zustande kommen können.

2.3. Die Linienform von ESR-Spektren

2.3.1. Das Prinzip des Dichtematrixformalismus

Die Linienformen von ESR- und NMR-Spektren lassen sich auf besonders elegante Weise mit Hilfe der Dichtematrixtheorie bestimmen. Dadurch können Aussagen über dynamische Effekte gemacht werden. Gerade für die Simulation mit Computern bieten einfach zu programmierende Algorithmen, wie sie mit der Dichtematrixtheorie ableitbar sind, entscheidende Vorteile.

Ganz allgemein dient der Dichtematrixformalismus dazu, die Erwartungswerte von quantenmechanischen Operatoren zu bestimmen. Eine ausführliche Diskussion findet sich in Büchern der Quantenmechanik oder in Übersichtsartikeln / 12,13 /.

Hat man über ein quantenmechanisches System soviel Information, wie es die Quantenmechanik erlaubt, so kann dieses durch eine einzige normierte Wellenfunktion $|\psi\rangle$ beschrieben werden. Der Erwartungswert eines Operators O ist gegeben durch:

$$\langle O \rangle = \langle \psi | O | \psi \rangle \quad (16)$$

Kann dagegen ein System nicht durch eine einzige Wellenfunktion beschrieben werden, so liegen nicht genügend Informationen, das heißt meßbare Observable, vor. In der Quantenmechanik spricht man von einem gemischten Zustand (mixed state) im Gegensatz zu einem reinen Zustand (pure state). Ein solches System ist beschreibbar durch verschiedene Wellenfunktionen oder Zustände $|\psi\rangle$ und deren Wahrscheinlichkeit q_ψ . In diesem Fall ist der Erwartungswert des Operators O :

$$\langle \bar{O} \rangle = \sum_{\psi} q_{\psi} \langle O_{\psi} \rangle = \sum_{\psi} q_{\psi} \langle \psi | O | \psi \rangle \quad (17)$$

Summiert wird über alle möglichen Wellenfunktionen ψ , $\sum_{\psi} q_{\psi} = 1$. Gleichung (17) bedeutet eine zweimalige Mittelwertbildung, deshalb die Schreibweise $\langle \bar{O} \rangle$ statt $\langle O \rangle$. Einmal wird über die möglichen

Eigenwerte von 0, das andere Mal über die gewichteten möglichen Zustände des Systems gemittelt. Erstere ist eine typische quantenmechanische Mittelwertbildung, die zweite eine statistische.

Die Wellenfunktion $|\psi\rangle$ kann durch Linearkombination von Basisfunktionen dargestellt werden:

$$|\psi\rangle = \sum_r c_{\psi r} |r\rangle \quad (18)$$

Der Erwartungswert für den Zustand $|\psi\rangle$ beträgt dann, entsprechend Gleichung (16):

$$\langle 0_\psi \rangle = \sum_r \sum_s c_{\psi r}^* c_{\psi s} \langle r|0|s \rangle \quad (19)$$

Bildet man noch den statistischen Mittelwert, analog zu Gleichung (17), so erhält man:

$$\langle \bar{0} \rangle = \sum_\psi \sum_r \sum_s q_\psi c_{\psi r}^* c_{\psi s} \langle r|0|s \rangle \quad (20)$$

Aus den Matricelementen von 0 und aus den Koeffizienten c der Basisfunktionen läßt sich nun ein Operator ρ konstruieren, der die Mittelwertbildung in Gleichung (20) durch einfache Matrixmultiplikation erlaubt. Ein Operator mit dieser Eigenschaft heißt Dichtematrixoperator:

$$\langle \bar{0} \rangle = \text{Spur}(\rho \cdot 0) = \text{Spur}(0 \cdot \rho) \quad (21)$$

Die Spur einer Matrix ist die Summe über ihre Diagonalelemente.

In der magnetischen Resonanzspektroskopie, bei NMR und ESR ist das Absorptionsspektrum $f(\omega)$ proportional zum Erwartungswert der komplexen Magnetisierung G :

$$f(\omega) = C \text{ Spur}(\rho \cdot G) \quad (22)$$

Die komplexe Magnetisierung ist gegeben durch: /14/:

$$G = S_x + i S_y \quad (23)$$

S_x und S_y sind die Spinkomponenten in x, bzw. y-Richtung. Das ESR-Spektrum in Gleichung (22) kann entweder als Funktion der Frequenz ω oder der Magnetfeldstärke H dargestellt werden, da diese über das gyromagnetische Verhältnis verknüpft sind.

Für die Simulation eines Spektrums müssen die Matrixelemente von ρ bestimmt werden.

Durch Einsetzen von geeigneten Spin-Basisfunktionen in die zeitabhängige Schrödingergleichung erhält man eine Zeitabhängigkeit der Dichtematrixelemente ρ_{ij} .

Dieses Verfahren führt auf die zentrale Gleichung der Dichtematrixtheorie. Es ist die Bewegungsgleichung für die Dichtematrix ρ :

$$d\rho/dt = i/\hbar [\rho, H_0] \quad (24)$$

H_0 ist der Spin-Hamilton-Operator, die eckigen Klammern bedeuten, daß der Kommutator von ρ mit H_0 zu bilden ist: $[\rho, H_0] = \rho \cdot H_0 - H_0 \cdot \rho$.

Mit Gleichung (24) können sowohl die Linienformen von statischen als auch von kinetischen ESR-Spektren berechnet werden.

2.3.2. Die Linienform eines statischen ESR-Spektrums

Nach Gleichung (22) ist das ESR-Absorptionsspektrum proportional der komplexen Magnetisierung G . G ist aber identisch mit dem Schiebeoperator S_+ . Die Schiebeoperatoren für α - und β -Spin lauten:

$$S_+ = S_x + iS_y \quad (\text{Spin nach oben}) \quad (25)$$

$$S_- = S_x - iS_y \quad (\text{Spin nach unten}) \quad (26)$$

Also ist das Spektrum gegeben durch:

$$f(\omega) = \text{Im}(\text{Spur}(\rho \cdot S_+)) \quad (27)$$

Der Schiebeoperator S_+ ist in Matrixdarstellung:

$$S_+ = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (28)$$

Durch einfache Matrixmultiplikation folgt aus Gleichungen (27) und (28):

$$f(\omega) = \text{Im}(\rho_{21}) \quad (29)$$

Um das Dichtematrixelement ρ_{21} auszurechnen, ist dafür die Differentialgleichung (24) zu lösen. Unter der Voraussetzung der Stationarität $d\rho_{21}/dt = 0$, bei sehr kleiner eingestrahelter Mikrowellenleistung und unter Berücksichtigung der Relaxation γ_{21} , erhält man:

$$\rho_{21} = - \frac{1/2 i \omega (\rho_{11}^0 - \rho_{22}^0)}{i(\omega_0 - \omega) - \gamma_{21}} \quad (30)$$

Der Imaginärteil davon ist das ESR-Absorptionsspektrum:

$$f(\omega) = \frac{1/2 \omega_1 (\rho_{22}^0 - \rho_{11}^0) \gamma_{21}}{\gamma_{21}^2 + (\omega_0 - \omega)^2} \quad (31)$$

In den Gleichungen (30) und (31) bedeuten: ω_1 eingestrahelte Mikro-

wellenfrequenz, ρ_{11}^0 und ρ_{22}^0 sind die konstanten Diagonalelemente der Dichtematrix, ω_0 ist der Mittelpunkt, bzw. das Symmetriezentrum des Spektrums, ω die Frequenz, die über das gyromagnetische Verhältnis der Magnetfeldstärke proportional ist. γ_{21} ist die Halbwertsbreite und ist gleich der reziproken Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 :

$$\gamma_{21} = 1/T_2 \quad (32)$$

Die Funktion $f(\omega)$ in Gleichung (31) ist eine Lorentzkurve. Bei den meisten organischen Radikalen in Lösung haben die ESR-Spektren Lorentzform.

Durch verfeinerte Lösungsmethoden der Differentialgleichung (24) für die Dichtematrixelemente ρ lassen sich auch Linienformen, die von einer Lorentzform abweichen, berechnen.

2.3.3. Die Linienform eines kinetischen ESR-Spektrums

Die Simulation von kinetischen ESR-Spektren ist auf verschiedene Arten durchführbar. Fast alle Verfahren wurden erfolgreich in der NMR-Spektroskopie angewandt. Die klassische Methode ist die Modifizierung der Blochschen Gleichungen nach Gutowsky, McCall und Slitcher / 15/. Dieses Verfahren ist in der NMR-Spektroskopie nur dann anwendbar, wenn die Kernkopplungen sehr viel kleiner sind als die chemischen Verschiebungen (AX-Spektrum).

Auch für die ESR-Spektroskopie wurden daraus Linienformgleichungen abgeleitet, die bei Elektronenübertragungsreaktionen über den ganzen Bereich, schneller bis langsamer Austauschfall, gültig sind /16/. Es gibt ein Computerprogramm, das für einfache Systeme wie Naphthalin/Naphthalinanion anwendbar ist, und das auch am Rechenzentrum Erlangen zur Verfügung steht / 17/. Bei komplizierten Molekülen mit

mit vielen magnetischen Kernen ist das Verfahren jedoch umständlich, weil für jeden Kernspinzustand und für jeden Punkt des Spektrums ein gekoppeltes System von linearen Gleichungen gelöst werden muß. Das führt auch bei schnellen Großcomputern zu einem erheblichen Aufwand an Rechenzeit.

2.3.4. Die Berechnung eines kinetischen ESR-Spektrums nach dem Dichtematrixformalismus von Kaplan und Alexander

Diese Methode wird in der NMR-Spektroskopie angewandt bei Spektren vom Typ AB, wo die Eigenfunktionen des zeitunabhängigen Spin-Hamilton-Operators nicht einfache Produktfunktionen sind und wo die klassische Methode der Blochschen Gleichungen versagt.

Um ein kinetisches Spektrum zu berechnen, werden der Bewegungsgleichung der Dichtematrixtheorie noch Terme hinzugefügt, die zeitabhängige Effekte wie Relaxation und chemische Prozesse beschreiben:

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{\hbar} [\rho, H_0] + \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{rel}} + \left(\frac{d\rho}{dt} \right)_{\text{ex}} \quad (33)$$

H_0 ist wiederum der Spin-Hamilton-Operator, der zweite Term auf der rechten Seite beschreibt Relaxationseffekte, also die natürliche Linienbreite ohne chemischen Austausch. Bei organischen Radikalen resultiert die Grundlinienbreite im Wesentlichen aus der reziproken Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 , da hier die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 sehr groß ist und keinen oder nur einen sehr geringen Beitrag leistet. Der dritte Term ist für den chemischen Austausch verantwortlich. Für dessen Form ist von entscheidender Bedeutung, ob es sich um intra- oder um intermolekularen Austausch handelt. Der intramolekulare Austausch ist mathematisch einfacher zu behandeln, da hier die Kernspinkonfiguration des Endzustandes vollständig durch die Ausgangskonfiguration bestimmt ist. Bei

intermolekularen Austauschreaktionen ist das nicht der Fall. So kann bei einer Elektronenübertragung das Elektron auf ein Neutramolekül mit jeder beliebigen Kernspinkonfiguration treffen.

Fügt man zu Gleichung (33) zwei Austauschterme hinzu, so lassen sich simultan intra- und intermolekulare Austauschreaktionen berechnen. Beispielsweise kann bei einem Radikalanion intramolekularer Kationaustausch durch Ionenpaarbildung und noch zusätzlich Elektronenaustausch mit dem Neutramolekül stattfinden /18/.

2.3.5. Intramolekulare Austauscheffekte

Beispiele für intramolekulare Austauschreaktionen gibt es viele. Im Gegensatz zu Elektronenübertragungsreaktionen werden hier nur einzelne Linien des Spektrums verändert. Deshalb spricht man in der Fachliteratur von alternierenden Linien, auf englisch "alternating line width effect". Spektren dieser Art können mit dem Programm ESREXN von J.Heinzer berechnet werden /19/. Dieses Programm ist erhältlich über den Quantum Chemical Program Exchange (QCPE) in Bloomington/Indiana und steht am Regionalen Rechenzentrum Erlangen zur Verfügung.

Alternierende Linien werden hervorgerufen durch:

a) Ringinversion. Dies wurde beobachtet beim Dioxan Radikal /20/. Hier haben die axialen und äquatorialen Ringprotonen verschiedene Kopplungskonstanten. Eine Ringinversion führt zu einer Vertauschung der Kopplungskonstanten und damit zu einer Linienverbreiterung.

b) Intramolekularer Protonenaustausch beim Radikalanion von Biacetyl /21/.

c) Ionenpaarbildung bei Radikalanionen.

Häufig werden Radikalanionen, insbesondere die von Chinonen, durch Reduktion mit Alkalimetallen hergestellt. Das entstehende Alkali-

metallkation kann sich an die elektronenreiche Gruppe des Anions anlagern und zwischen ihr und einer zweiten solchen Gruppe hin und her springen. Beim 1,4-Benzosemichinon sind die 4 Ringprotonen dann nicht mehr äquivalent /22/. Ähnliche Effekte wurden beobachtet bei Pyrazen /23/, Pyrazin /24/, 1,3-Dinitrobenzol, 1,4-Dinitrobenzol und 1,9-Dinitronaphthalin / 25,26 //.

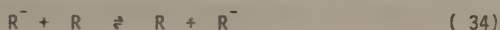
d) cis-trans-Isomerie. Die OH-Gruppen des Durohydrochinon-Kations können eine sterisch gehinderte Rotation ausführen. Dadurch sind 4 Konformere möglich, bei denen die 12 Methylprotonen nicht mehr chemisch äquivalent sind. /27/.

e) Intramolekularer Elektronenaustausch. Dieser wird ermöglicht, wenn in einem Radikal-Anion zwei meist aromatische Reste durch eine nicht allzu lange gesättigte Gruppe getrennt sind. Die Hyperfeinstruktur hängt hier von der Zeit t ab, in welcher sich das Elektron in einem der beiden Reste aufhält. Ist t größer als 10^{-6} s, so rührt die Aufspaltung nur von den Kernen eines Restes her, ist t kürzer als 10^{-8} s, so beobachtet man eine Hyperfeinstruktur, zu der die Kerne beider Reste beitragen. Beispiele für diesen Effekt sind m,n Paracyclophane, Bis- p -Nitrophenyl-Verbindungen / 28,29/. Bei dieser Art von Elektronenaustausch bleibt die Symmetrie der Kernspinkonfigurationen wiederum erhalten. Ferner ist hier die Linienform nicht von der Konzentration eines Reaktionspartners, sondern nur von der Temperatur abhängig.

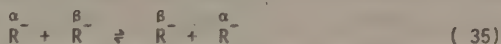
Alternierende Linienbreiten wurden auch bei biochemischen Chinonen, die eine lange Seitenkette haben, beobachtet, wie Ubichinon und Vitamin K_1 / 77/. Hier werden durch innere Rotation der Seitenkette die Kopplungskonstanten der Methylenprotonen vertauscht. Durch Linienformanalyse konnte die Aktivierungsenergie der Rotation beim Vitamin K_1 bestimmt werden. Sie beträgt in Ethanol $21,8 \pm 1,3$ kJ/mol.

2.3.6. Intermolekulare Austauscheffekte

Zu den intermolekularen Austauschreaktionen, die die Linienform eines ESR-Spektrums beeinflussen, gehören die in dieser Arbeit untersuchten Elektronenübertragungsreaktionen von einem Radikalion auf das zugehörige Neutalmolekül:



In derselben Weise beeinflußt der Heisenbergsche Spin-Spin-Austausch, gelegentlich auch Pake-Tuttle-Effekt genannt, die ESR-Linienform. Bei höheren Radikalkonzentrationen von mehr als $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l tritt diese Art von Linienverbreiterung meßbar auf:



Die Geschwindigkeitskonstante dieser Reaktion wurde für Anthrasemichinon gemessen. Sie beträgt $9,7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Wasser und liegt damit im diffusionskontrollierten Bereich /30/.

Die Austauschreaktionen (34) und (35) können mit dem in dieser Arbeit entwickelten Simulationsprogramm ESRETR berechnet werden.

Schwieriger zu behandeln ist der intermolekulare Ligandenaustausch:



Hier liegen zwei verschiedene paramagnetische Spezies mit verschiedenen Hyperfeinkopplungskonstanten und auch mit verschiedenen g-Faktoren vor. Solche Reaktionen beschreibt das Programm ESRETR durch Änderung des Unterprogramms B_0 , das die Austauschmatrizen berechnet, die von der Art der kinetischen Prozesse abhängen. Allerdings sind Reaktionen wie (36) nur durch genaue Kenntnis der g-Faktoren kinetisch auszuwerten.

2.4. Die ESR-Linienformanalyse bei intermolekularen Elektronenübertragungsreaktionen

Da in der vorliegenden Arbeit diese Art von chemischen Reaktionen speziell untersucht wurden, soll hier auf die theoretische Berechnung der Spektren ausführlicher eingegangen werden.

Für die vollständige Linienformanalyse wurde das Programm ESRETR entwickelt. Zur Simulation von ESR-Spektren, die durch Elektrogenaustausch beeinflusst werden, sind zwei Rechenverfahren möglich, die beide auf dem Dichtematrixformalismus nach Kaplan und Alexander beruhen. Die eine Methode ist mathematisch besonders elegant zu formulieren und ist auch sehr universell anwendbar, da sie die Liouville-Repräsentation der Quantenmechanik benutzt /31/. Nach diesem Verfahren entwickelte G.Binsch das Programm DNMR für die NMR-Spektroskopie und formulierte auch die theoretische Behandlung von dynamischen Austauscheffekten /32/. Für ESR-Simulationen schrieb J.Heinzer in der Arbeitsgruppe F.Gerson das Programm ESREXN, welches ebenfalls die Liouville-Darstellung benutzt /33/. Dieses Programm ist für intramolekulare Austauschreaktionen geeignet. Die zweite Methode basiert ebenfalls auf dem Dichtematrixformalismus nach Kaplan und Alexander. Im Spezialfall des Elektrogenaustausches können gewisse Gleichungen so umgeformt werden, daß rechenaufwendige Matrixdiagonalisierungen entfallen.

2.4.1. Berechnung in Liouville-Darstellung

Dieses Verfahren wird auch direkte Methode genannt / 34 /. Das ESR-Spektrum wird aus einer Matrixgleichung erhalten:

$$Z = -i \cdot C \cdot T \cdot M_0^{-1} \cdot Q \quad (37)$$

Z ist das ESR-Spektrum in komplexer Darstellung. Der Imaginärteil von Z ist die ESR-Absorption.

In Gleichung (37) ist C ein Skalierungsfaktor, T ist ein Zeilenvektor, dessen Elemente aus der Schiebeoperator-darstellung der Spinoperatoren erhalten werden, Q ist ein Spaltenvektor, der die Populationen der einzelnen Konfigurationen enthält. M_0 ist eine nicht-hermitesche Matrix der Dimension $n = n_C \cdot n_L$. n_L ist die Anzahl der Linien, n_C ist die Anzahl der Konfigurationen. Beim homogenen Elektronenaustausch ist $n_C = 2$. Bei sehr linienreichen Spektren wird die Matrix M_0 sehr groß, so daß eine Computerberechnung mangels Speicherplatz und Rechenzeit nicht mehr möglich ist.

Die Matrix M_0 setzt sich additiv zusammen aus den Elementen des Spin-Hamilton-Operators H_0^k , des Relaxationsoperators R^k und des Austauschoperators X. k bezeichnet die chemische Konfiguration.

$$M_0 = -i H_0^k + R^k + X \quad (38)$$

Es ist:
$$H_0^k = H_{\mu\kappa}^k \delta_{\nu\lambda} - H_{\lambda\nu}^k \delta_{\kappa\mu} \quad (39)$$

$$R^k = \left(-\frac{1}{T_2^k} \right) \delta_{\mu\kappa} \delta_{\nu\lambda} \quad (40)$$

$\delta_{\mu\kappa}$ sind die Kroneckersymbole, $H_{\mu\kappa}^k$ und $H_{\lambda\nu}^k$ sind die Matricelemente von H_0^k . T_2 ist die Spin-Spin-Relaxationszeit und beschreibt die Linienbreite ohne Austausch.

Beim intramolekularen Austausch hat X die Form /36/:

$$X = \delta_{\mu\kappa} \delta_{\nu\lambda} \left[-\delta_{rs} \sum_{n \neq r}^n K_{rn} + (1 - \delta_{rs}) K_{sr} \right] \quad (41)$$

$\mu\nu(\kappa\lambda)$ ist die Nummerierung der erlaubten Übergänge zwischen den Spinzuständen μ und ν (bzw. κ und λ) eines Radikals in der Konfiguration r bzw. s .

Der Operator X enthält die Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung K_{rs} für die Übergänge von der chemischen Konfiguration r nach s .

Der Relaxationsoperator R^k hat in erster Näherung Diagonalform und enthält die reziproken Relaxationszeiten 1_2^k des Elektrons in der Konfiguration k . H_0^k wird aus den Matrixelementen des Spin-Hamilton-Operators berechnet.

Die Matrix M_0 wird bei linienreichen Spektren sehr groß. Beim intramolekularen Austausch bleibt die Symmetrie einer Kernspin-konfiguration während des Austausches erhalten. Deshalb kann die Matrix M_0 in Untermatrizen M_{0j} der Dimension n_c faktorisiert werden /35/. Da bei der Matrixinversion $M_0 \rightarrow M_0^{-1}$ die Blockstruktur erhalten bleibt, können die Blöcke M_{0j} einzeln invertiert werden. Dies führt zu einer erheblichen Rechenzeitverkürzung.

Beim intermolekularen Austausch ist der Operator X /36/:

$$\begin{aligned} X_{\mu_r u_r, \nu_r v_r; \kappa_s x_s, \lambda_s y_s} = \\ = \left[d^{-1} \delta_{\mu\nu} \delta_{\kappa\lambda} - \delta_{\mu\kappa} \delta_{ux} \delta_{\nu\lambda} \delta_{vy} \right] \delta_{rs} \sum_{t(\neq r)} K_{rt} + \\ + n_s^{-1} \delta_{uv} \delta_{xy} (1 - \delta_{rs}) K_{rs} \end{aligned} \quad (42)$$

K_{rs} sind die Geschwindigkeitskonstanten erster oder pseudo erster Ordnung für einen Übergang von r nach s . $\mu(\lambda)$ ist die Nummerierung der erlaubten Spinübergänge der austauschenden Gruppe im Molekül r (bzw. s), die Indizes $uv(xy)$ beziehen sich auf die nichtaustauschende Gruppe im Molekül r (bzw. s). d ist die Dimension des Hilbert-Unter-Unterraumes der austauschenden Gruppe, n_t ist die Dimension der Hilbert-Unter-Unterräume der nichtaustauschenden Gruppe im Molekül t .

Für Spezialfälle ist Gleichung (42) viel einfacher. Die hier aufgeführten Austauschoperatoren, Gleichungen (41) und (42) sind eine Verallgemeinerung der Gleichungen von Kaplan und Alexander auf die Liouville-Darstellung / 37/.

Die Austauschoperatoren X sowohl für intramolekularen als auch für intermolekularen Austausch sollen hier an Hand von einfachen Beispielen explizit ausgerechnet werden:

a) Intramolekularer Austausch:

Molekül mit einem Kern mit Spin $1/2$ und einem ungepaarten Elektron, das in zwei chemischen Konfigurationen vorliegen kann.

In diesem Fall sind die Spin-Basis-Funktionen:

$ +1/2\alpha\rangle$	$ +1/2\beta\rangle$
3	4
$ -1/2\alpha\rangle$	$ -1/2\beta\rangle$
1	2

Die nach den ESR-Auswahlregeln, vgl. Kap.2.2.2., erlaubten Übergänge sind: $1 \rightarrow 3$ und $2 \rightarrow 4$. Das ESR-Spektrum besteht aus zwei Linien.

Die Matrixelemente von X, berechnet nach Gleichung (41):

$$\begin{array}{llll}
 x_{1,3_1,1,3_1} & = & -K_{12} & \hat{=} x_{11} \\
 x_{1,3_1,1,3_2} & = & K_{21} & \hat{=} x_{12} \\
 x_{1,3_1,2,4_1} & = & 0 & \hat{=} x_{13} \\
 x_{1,3_1,2,4_2} & = & 0 & \hat{=} x_{14} \\
 \\
 x_{1,3_2,1,3_1} & = & K_{12} & \hat{=} x_{21} \\
 x_{1,3_2,1,3_2} & = & -K_{21} & \hat{=} x_{22} \\
 x_{1,3_2,2,4_1} & = & 0 & \hat{=} x_{23} \\
 x_{1,3_2,2,4_2} & = & 0 & \hat{=} x_{24} \\
 \\
 x_{2,4_1,1,3_1} & = & 0 & \hat{=} x_{31} \\
 x_{2,4_1,1,3_2} & = & 0 & \hat{=} x_{32} \\
 x_{2,4_1,2,4_1} & = & -K_{12} & \hat{=} x_{33} \\
 x_{2,4_1,2,4_2} & = & K_{21} & \hat{=} x_{34} \\
 \\
 x_{2,4_2,1,3_1} & = & 0 & \hat{=} x_{41} \\
 x_{2,4_2,1,3_2} & = & 0 & \hat{=} x_{42} \\
 x_{2,4_2,2,4_1} & = & K_{12} & \hat{=} x_{43} \\
 x_{2,4_2,2,4_2} & = & -K_{21} & \hat{=} x_{44}
 \end{array}$$

Die Matrix X hat in diesem Fall die Blockstruktur:

$$\begin{pmatrix} -K_{12} & K_{21} & 0 & 0 \\ K_{12} & -K_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -K_{12} & K_{21} \\ 0 & 0 & K_{12} & -K_{21} \end{pmatrix}$$

b) Austauschoperator X für intermolekularen Elektronenaustausch

Als Beispiel dient ein Molekül mit einem Kern mit Spin $1/2$ und einem ungepaarten Elektron, das mit der zugehörigen Neutralsubstanz das Elektron austauschen kann.

Die Spinbasisfunktionen sind:

$$\begin{array}{cc}
 | +1/2 \alpha \rangle & | +1/2 \beta \rangle \\
 2 \ 1 & 2 \ 2 \\
 | -1/2 \alpha \rangle & | -1/2 \beta \rangle \\
 1 \ 1 & 1 \ 2
 \end{array}$$

Bei der angegebenen Nummerierung der Spinbasisfunktionen bezieht sich die erste Zahl auf die austauschende Gruppe, in diesem Fall das Elektron, die zweite Zahl auf die nichtaustauschende Gruppe. Die erlaubten Übergänge nach den ESR-Auswahlregeln sind $11 \rightarrow 21$, $12 \rightarrow 22$. Das Spektrum besteht wiederum aus zwei Linien.

Die Matrixelemente des Austauschoperators X für intermolekularen Elektronenaustausch, bezogen auf Beispiel b) Seite 35. Die Berechnung erfolgte mit Gleichung (42):

$X_{1,1,1,2,1,1;1,1,1,2,1,1}$	=	$-K_{12}$	$\hat{=}$	11
$X_{1,1,1,2,1,1;1,2,2,2,1,2}$	=	K_{12}	$\hat{=}$	12
$X_{1,1,1,2,1,1;1,2,1,2,1,2}$	=	0	$\hat{=}$	13
$X_{1,1,1,2,1,1;1,2,2,2,2,2}$	=	K_{12}	$\hat{=}$	14
$X_{1,2,2,2,1,2;1,1,1,2,1,1}$	=	K_{21}	$\hat{=}$	21
$X_{1,2,2,2,1,2;1,2,2,2,1,2}$	=	$-K_{21}$	$\hat{=}$	22
$X_{1,2,2,2,1,2;1,2,1,2,1,2}$	=	K_{21}	$\hat{=}$	23
$X_{1,2,2,2,1,2;1,2,2,2,2,2}$	=	0	$\hat{=}$	24
$X_{1,2,1,2,1,2;1,1,1,2,1,1}$	=	0	$\hat{=}$	31
$X_{1,2,1,2,1,2;1,2,2,2,1,2}$	=	K_{12}	$\hat{=}$	32
$X_{1,2,1,2,1,2;1,2,1,2,1,2}$	=	$-K_{12}$	$\hat{=}$	33
$X_{1,2,1,2,1,2;1,2,2,2,2,2}$	=	K_{12}	$\hat{=}$	24
$X_{1,2,2,2,2,2;1,1,1,2,1,1}$	=	K_{21}	$\hat{=}$	41
$X_{1,2,2,2,2,2;1,2,2,2,1,2}$	=	0	$\hat{=}$	42
$X_{1,2,2,2,2,2;1,2,1,2,1,2}$	=	K_{21}	$\hat{=}$	43
$X_{1,2,2,2,2,2;1,2,2,2,2,2}$	=	$-K_{21}$	$\hat{=}$	44

Austauschmatrix X für intermolekularen Elektronenaustausch, 1 magnetischer Kern mit Spin 1/2, 2 Seiten:

$$\begin{pmatrix} -K_{12} & K_{12} & 0 & K_{12} \\ K_{21} & -K_{21} & K_{21} & 0 \\ 0 & K_{12} & -K_{12} & K_{12} \\ K_{21} & 0 & K_{21} & -K_{21} \end{pmatrix}$$

Die Matrix M_0 , Gleichung (38), setzt sich additiv aus H_0^k , R^k und X zusammen. H_0^k und R^k haben Diagonalform. Somit wird durch die Austauschmatrix X bestimmt, ob M_0 blockdiagonal ist oder nicht. Beim intramolekularen Austausch hat X Blockdiagonalform, beim intermolekularen dagegen nicht, vergleiche die Matrizen (43) und (44).

Für die Berechnung von ESR-Spektren, deren Linien durch intermolekularen Elektronenaustausch verbreitert sind, ist die Methode in Liouville-Darstellung bei Spektren bis etwa 50 Linien anwendbar. Die Rechnung ist bei einfachen Spektren sehr schnell, weil die Matrix M_0 in einen frequenzabhängigen und einen frequenzunabhängigen Anteil zerlegt werden kann. Deshalb erfolgt die Matrixdiagonalisierung nicht für jeden Punkt des Spektrums, sondern nur ein einziges mal pro Spektrum /38/. Auch kann hier ein Relaxationsverhalten berücksichtigt werden, das sich nicht allein durch die Spin-Spin-Relaxationszeit beschreiben läßt und der entsprechende Relaxationsoperator R^k nicht mehr Diagonalform hat. Andere intermolekulare Austauscheffekte wie Protonenübertragungen oder Ligandenaustausch können durch geeignete Konstruktion des Austauschoperators X berechnet werden.

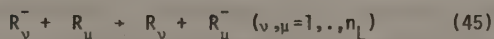
Protonenübertragungsreaktionen wurden durch Limbach mit Hilfe der NMR-Spektroskopie am System Wasser/Methanol/Essigsäure untersucht und nach dem hier angegebenen Formalismus berechnet /39/. In dieser Arbeit wird explizit der Austauschoperator X für das dort untersuchte System angegeben.

2.4.2. Berechnung der kinetischen ESR-Spektren für Elektronenübertragungsreaktionen nach Kaplan und Alexander und der Vereinfachung von Norris /40/

Man kann die homogene Elektronenübertragungsreaktion von einem Radikal auf sein zugehöriges Neutalmolekül vom mathematischen Standpunkt her auch anders betrachten.

Das Radikal R^- ist zwar makroskopisch eine einzige ununterscheidbare Spezies. Aber mikroskopisch gibt es verschiedene Radikale R_v , die alle voneinander verschiedene Kernspinkonfigurationen haben. Das sind genau so viele, wie das voll aufgelöste ESR-Spektrum Linien hat ($v = 1, \dots, n_L$). Diese Kernspinkonfigurationen unterscheiden sich genau in ihrer Spinquantenzahl M_F .

Bei der Elektronenübertragung wechselt nun das Elektron des Radikals R_v^- auf das Neutalmolekül R_μ und es entsteht das Radikal R_μ^- :



Es wird sozusagen nur die Kernspinkonfiguration "ausgetauscht". Dieser Austausch kann zwischen allen Konfigurationen stattfinden, allerdings mit unterschiedlicher statistischer Wahrscheinlichkeit. Da alle diese Konfigurationen gleiche T_2 -Relaxationszeit und gleiche Lebensdauern haben, ist eine Linienformgleichung ableitbar, bei der aufwendige Matrixdiagonalisierungen entfallen.

Die Bewegungsgleichung der Dichtematrixtheorie hat unter Berücksichtigung von Relaxationseffekten und chemischen Austauschreaktionen die Form, wie Gleichung (33):

$$\frac{d\mathcal{S}}{dt} = \frac{1}{\hbar} [\mathcal{S}, H_0] + \left(\frac{d\mathcal{S}}{dt} \right)_{\text{rel}} + \left(\frac{d\mathcal{S}}{dt} \right)_{\text{ex}} \quad (46)$$

Der dritte Term auf der rechten Seite von Gleichung (46) ist für den chemischen Austausch verantwortlich. Um aus dieser Gleichung die Matrixelemente $\mathcal{S}$ zu berechnen, wird im allgemeinen die Zeitabhängigkeit der Dichtematrixelemente vernachlässigt, d.h. $d\mathcal{S}/dt = 0$ gesetzt, und dann ein Satz von gekoppelten Gleichungen gelöst.

In einem Spezialfall, nämlich bei intermolekularem Elektronenaustausch, kann die ESR-Linienform auf relativ einfache Art berechnet werden.

Alexander hat gezeigt, daß für ein Radikal mit n möglichen Kernspinzuständen das ESR-Absorptionssignal als Summe von n Dichtematrixelementen erhalten werden kann / 41/:

$$f(\omega) = \mathcal{S}_{ij}^r \quad (47)$$

Die Indizes ij beziehen sich auf einen erlaubten Übergang zwischen den Kernspinzuständen i und j , r steht für Radikal, da bei ESR das Neutalmolekül keinen Beitrag liefert.

Der Austauschterm in Gleichung (46) hat dann die Gestalt:

$$\left(\frac{d\mathcal{S}_{kl}^r}{dt} \right)_{\text{ex}} = \frac{(\sum \mathcal{S}_{ij}^r)/n - \mathcal{S}_{kl}^r}{\tau_r} \quad (48)$$

ij, kl bezieht sich auf erlaubte Übergänge zwischen den Spinzuständen i und j , bzw. k und l , n ist die Anzahl der möglich Kernspinzustände. τ_r ist die Lebensdauer einer Kernspinkonfiguration.

Für ein einfaches System, 2 äquivalente Kerne mit Spin 1/2 und ein ungepaartes Elektron, läßt sich das ESR-Spektrum auf folgende Art berechnen:

Die Spin-Basisfunktionen sind wiederum einfache Produkte aus Kern- und Elektronenspin $|M_S M_I\rangle$:

$$\begin{array}{cccc} | +1/2 \alpha \alpha \rangle & | +1/2 \alpha \beta \rangle & | +1/2 \beta \alpha \rangle & | +1/2 \beta \beta \rangle \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ | -1/2 \alpha \alpha \rangle & | -1/2 \alpha \beta \rangle & | -1/2 \beta \alpha \rangle & | -1/2 \beta \beta \rangle \\ 5 & 6 & 7 & 8 \end{array}$$

Die erlaubten ESR-Übergänge sind 5+1, 6+2, 7+3, 8+4.

Das ESR-Absorptionsspektrum ist nach Gleichung (47) gegeben durch:

$$f(\omega) = \text{Im} (\rho_{51} + \rho_{62} + \rho_{73} + \rho_{84}) \quad (49)$$

Der Austauschterm für den 5+1 - Übergang lautet nach Gleichung (48):

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1/4 (\rho_{51} + \rho_{62} + \rho_{73} + \rho_{84})}{\tau} \quad (50)$$

Da die Übergänge 6+2 und 7+3 entartet sind, ergibt sich noch eine zusätzliche Vereinfachung.

Unter der Bedingung $d\rho/dt = 0$ und unter der Voraussetzung, daß keine Mikrowellensättigung eintritt, das heißt, daß sich noch genügend Spins im tiefen Energieniveau mit $M_S = -1/2$ befinden, haben die Gleichungen für die Dichtematrixelemente die Form:

$$0 = i \cdot C + \rho_{ij} \eta_{ij} + R/(N\tau) \quad (51)$$

$$\text{mit } C = \omega_1 (\rho_{ii} - \rho_{jj}) \quad (52)$$

$$\eta_{ij} = i (\omega_{ij} - \omega) - (1/T_2) - (1/\tau) \quad (53)$$

ω_{ij} ist die Frequenz des Übergangs i+j (gleichbedeutend mit der Lage

der Linie ij im Spektrum), ω ist die Frequenz, die proportional zur Magnetfeldstärke H ist. T_2 ist die Relaxationszeit oder die reziproke natürliche Linienbreite, $1/\tau = K$ ist die Geschwindigkeitskonstante des Austausches.

Wenn man nun jede Gleichung von (51) nach ρ_{ij} löst und summiert, um die komplexe Magnetisierung G zu erhalten, so bekommt man folgenden Ausdruck:

$$G(\omega) = \frac{i C \sum (1/\eta_{ij})}{1 + (1/N\tau) \sum (1/\eta_{ij})} \quad (54)$$

Das ESR-Spektrum ist proportional zur ersten Ableitung des Imaginärteiles von G nach ω , bzw. nach der Magnetfeldstärke. Der Realteil von G würde ein Dispersionsspektrum ergeben. Da der Faktor C , siehe Gleichung (52) eine Konstante ist, dient er als Skalierungsfaktor zur Umrechnung des simulierten Spektrums auf die gewünschte Amplitude.

Der große Vorteil von Gleichung (54) ist, daß hier keine Matrixdiagonalisierung mehr auftritt. Deshalb können mit dieser Methode fast beliebig komplizierte Spektren ausgerechnet werden, was bei der vorher beschriebenen direkten Methode, Abschnitt 2.4.1., entfällt. Bei Anwendung von Gleichung (54) muß $G(\omega)$ für jeden einzelnen Punkt des Spektrums berechnet werden, das heißt, bei einem Spektrum mit 500 Linien und 2000 Punkten sind 2000 Summationen mit je 500 Gliedern durchzuführen. Dagegen muß bei der direkten Methode die Matrixdiagonalisierung nur ein einziges Mal pro Spektrum erfolgen. Das bedeutet, daß bei einfachen Spektren mit weniger als 30 Linien die direkte Methode viel schneller ist. Bei linienreichen Spektren ist dagegen Gleichung (54) der einzig mögliche Weg.

3. Das Computerprogramm ESRETR zur Berechnung von kinetischen ESR-Spektren

Das Computerprogramm ESRETR wurde als Teil dieser Arbeit entwickelt und ist an der Großrechenanlage CYBER 173 des Regionalen Rechenzentrums Erlangen installiert. Es wurde in der Standard Fortran-77 Programmiersprache geschrieben und kann auf jeder Rechenanlage mit Fortran-Compiler verwendet werden /42/.

Dieses Programm ist entstanden aus dem ESR-Simulationsprogramm ESREXN von J.Heinzer aus Zürich, das für die Berechnung von ESR-Spektren mit intramolekularen Austauscheffekten geeignet ist. In der Arbeitsgruppe Dohrmann in Berlin wurde ebenfalls das Programm ESREXN modifiziert, nämlich in der Art, daß sich Spektren simulieren lassen, bei denen die austauschenden Spezies unterschiedliche g-Faktoren haben. Auch die Dohrmannsche Version ist auf intramolekulare Austauscheffekte beschränkt/43/.

Mit der hier vorliegenden Version lassen sich im Wesentlichen ESR-Spektren simulieren, deren Linien durch homogene Elektronentransferreaktionen oder durch Heisenbergschen Spin-Spin-Austausch verbreitert sind, wobei der Geschwindigkeitsbereich keiner Einschränkung unterliegt. Auch können beliebig komplizierte Spektren mit einer Linienzahl bis 1000 berechnet werden. Noch linienreichere Spektren werden durch eine Erhöhung der Dimensionierung in den Feldern zur Abspeicherung der erforderlichen Parameter zu simulieren ermöglicht. Jedoch sind dann auch sehr lange Rechenzeiten erforderlich. Eine Großdimensionierung der Felder würde bei einfacheren Spektren unnötig viel Speicherplatz verschwenden, weshalb von vorneherein darauf verzichtet wurde. Eine Begrenzung auf Spektren bis 1000 Linien erscheint sinnvoll, da so komplizierte Spektren auch experimentell nicht mehr gut aufgelöst werden können.

Für eine Simulation mit dem Programm ESRETR werden an Eingabedaten benötigt: Anzahl, Kernspin und Kopplungskonstanten der magnetischen Kerne, Grundlinienbreite des Spektrums, Geschwindigkeitskonstante des homogenen Elektronenaustausches, Anzahl der zu berechnenden Punkte, gegebenenfalls Parameter, die das Aussehen der Zeichnung bestimmen, wie Höhe, Breite und Form.

Ausgegeben werden kann das simulierte ESR-Spektrum entweder als X-Y-Wertepaare, die auf Papier gedruckt, auf Lochkarten gestanzt oder auf Magnetband gespeichert werden. Im allgemeinen wird eine graphische Darstellung auf dem Bildschirm oder eine Zeichnung mittels eines Plotters bevorzugt.

3.1. Das Programm ESRETR und seine Unterprogramme

Das Fortranprogramm ESRETR besteht aus einem Hauptprogramm und aus den für die speziellen Berechnungen erforderlichen Unterprogrammen. Das Hauptprogramm erledigt die Eingabe der Daten und ruft dann in logischer Reihenfolge die für die gewünschte Art der Spektrenberechnung erforderlichen Unterprogramme (SUBROUTINES) auf. Auch die Ausgabe der berechneten Daten wird vom Hauptprogramm gesteuert. Die Funktionsweise des Programmes ESRETR kann am besten durch ein Flußdiagramm, Abbildung 4, Seite 44, dargestellt werden.

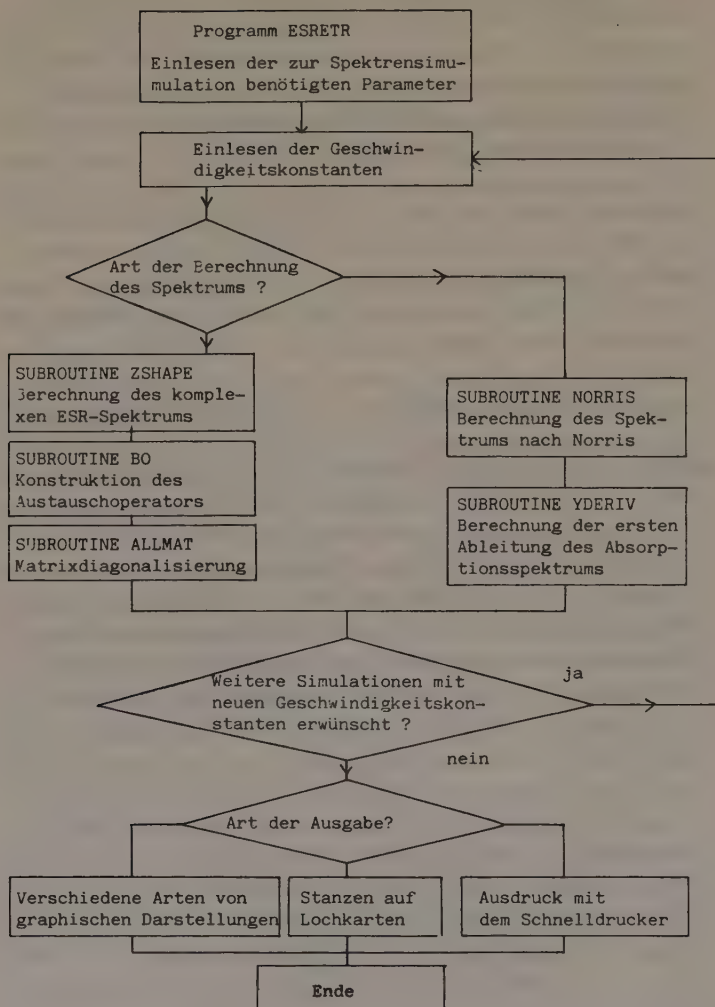


Abb. 4: Funktionsweise des ESR-Simulationsprogrammes ESRETR
(Schematische Darstellung)

3.1.1. Die Unterprogramme von ESRETR

SUBROUTINE CHUCK

Dieses Unterprogramm berechnet die Entartungen und Gruppenspin-Quantenzahlen M_F der ESR-Linien nach einer verallgemeinerten Methode der Pascalschen Dreiecke. Es wurde geschrieben von C.F. Klopfenstein, Eugene/Oregon /9/. In der vorliegenden Version darf das zu simulierende ESR-Spektrum höchstens 1000 Linien haben, das Verhältnis von höchster zu niedrigster Linie darf 1:1000 nicht überschreiten. Die Anzahl der vorkommenden verschiedenen Kopplungskonstanten ist maximal 7. Werden diese Bedingungen nicht erfüllt, so erfolgt Fehlerabbruch wegen Feldgrenzenüberschreitung. Für die Praxis sind diese Einschränkungen sehr großzügig gewählt. Gegebenenfalls können gewisse Speicherplätze noch größer dimensioniert werden.

SUBROUTINE ZSHAPE

Hier erfolgt die Berechnung des ESR-Spektrums in komplexer Darstellung nach Gleichung (37), Seite 31. ZSHAPE ruft wiederum die Unterprogramme BO und ALLMAT auf. Wird das ESR-Spektrum mit dem Unterprogramm ZSHAPE berechnet, so darf es höchstens 50 Linien haben.

SUBROUTINE BO

In diesem Unterprogramm wird der Austauschoperator X nach Gleichung (42), Seite 32, für den homogenen Elektronenaustausch konstruiert. Sollen andere kinetische Probleme simuliert werden, so muß das Unterprogramm BO geändert werden.

SUBROUTINE ALLMAT

ALLMAT ist ein Matrixdiagonalisierungsprogramm, das auch von Binsch und Kleier in den DNMR-Programmen verwendet wird /44/. Mit ALLMAT können ganz allgemein die Eigenwerte und Eigenvektoren komplexer Matrizen berechnet werden.

SUBROUTINE NVRT

Dieses Unterprogramm invertiert die in ALLMAT berechneten Eigenvektoren.

SUBROUTINE NORRIS

Im Unterprogramm NORRIS erfolgt eine Berechnung des ESR-Absorptionsspektrums nach Gleichung (54), Seite 41.

SUBROUTINE YDERIV

Hier wird die erste Ableitung des im Unterprogramm NORRIS berechneten Spektrums gebildet, da ESR-Spektren normalerweise in dieser Form experimentell aufgezeichnet werden. Soll die zweite Ableitung dargestellt werden, so muß YDERIV zweimal hintereinander aufgerufen werden.

SUBROUTINE YSHAPE

Im Unterprogramm ZSHAPE wird das ESR-Spektrum in komplexer Darstellung mit Real- und Imaginärteil erhalten. YSHAPE berechnet den Imaginärteil davon, da diesem das experimentell aufgenommene ESR-Absorptionsspektrum entspricht.

SUBROUTINE YPL

Dieses Unterprogramm gibt das Spektrum über den Schnelldrucker als X-Y-Wertepaare aus, die gegebenenfalls auch auf Magnetband oder auf Diskette gespeichert werden können.

SUBROUTINES ESPL1, ESPL2, ESPL3

Diese drei Unterprogramme dienen zur graphischen Darstellung der simulierten ESR-Spektren und wurden völlig neu entwickelt. Für die graphische Darstellung mit der CYBER-Rechenanlage wurde das Erlanger Grafik-Software-Paket EGS verwendet /45/. ESPL1, ESPL2 und ESPL3 unterscheiden sich nicht in ihrem Grundkonzept, sondern die Dar-

stellungsform der auszugebenden Graphik ist anders. Für simulierte Spektren, die zur Auswertung mit experimentellen verglichen werden sollen, ist eine Zeichnung mit ESPL1 am geeignetsten. Hier kann die gewünschte Größe des darzustellenden Spektrums in cm eingegeben werden. Die Zeichnung erfolgt auf halbtransparentes Papier mit einem BENSON-Plotter.

ESPL2 und ESPL3 liefern Zeichnungen im DIN-Format mit der richtigen Größe des Beschriftungstextes für die vorliegende Arbeit. Die Ausgabe der Bilder sollte mit einem Hewlett-Packard-Plotter oder auf dem HP-Graphik-Bildschirm 2468A des Rechenzentrums Erlangen erfolgen.

Zur graphischen Darstellung eines ESR-Spektrums, das zunächst in Form von X-Y-Wertepaaren im Rechner vorliegt, müssen die X- und Y-Koordinaten auf die Koordinaten der Zeichenebene umgerechnet werden. Dazu ist es notwendig, die Minima und Maxima der neuen und ursprünglichen Koordinaten zu suchen und dann durch lineare Transformationen alle Punkte des Spektrums in Zeichenkoordinaten umzurechnen. Dies geschieht teilweise mit Unterprogrammen aus dem Erlanger Graphik-Software-Paket EGS. Eine Interpolation ist nicht erforderlich, weil für die Spektren in der Regel 2000 Punkte berechnet werden. Auf diese Weise erhält man völlig glatte Kurven, denn die Punkte liegen dichter als sie die verwendeten Zeichengeräte auflösen können.

SUBROUTINE XSTEP

Zur Berechnung eines ESR-Spektrums wird die Gesamtbreite des Magnetfeldes, das überstrichen wird, und die Anzahl der Feldinkremente (Punkte) benötigt. Diese beiden Parameter können entweder beliebig vorgewählt und in den Rechner eingegeben oder automatisch vom Unterprogramm XSTEP ermittelt werden. Für Simulationen von Ausschnitten und einzelnen Linien empfiehlt sich eine Eingabe der gewünschten Magnetfeldgrenzen relativ zur Spektrenmitte in mT-Einheiten von Hand. Dagegen ist bei der Berechnung von völlig unbekannten

Spektren eine automatische Bestimmung der Sweepbreite durch XSTEP vorzuziehen. Die Gesamtbreite eines ESR-Spektrums ist gegeben durch:

$$\Delta H = 2 \sum_j n_j a_j I_j \quad (55)$$

I_j ist der Kernspin des Kernes j , a_j dessen Kopplungskonstante und n_j die Anzahl der Kerne j . Summiert wird über alle verschiedenen magnetischen Kerne, die zur Aufspaltung beitragen.

XSTEP berechnet nach Gleichung (55) die Gesamtbreite des ESR-Spektrums, ΔH . Für die Darstellung des simulierten Spektrums wird eine Gesamtbreite gewählt, die sich aus ΔH plus der 8-fachen Grundlinienbreite errechnet, damit die äußersten Linien nicht den Rand bilden. Das berechnete Spektrum wird symmetrisch zum Mittelpunkt gezeichnet, dem eine relative Magnetfeldstärke von 0 mT entspricht.

3.2. Die Eingabe der Daten

Am besten werden die für eine ESR-Simulation benötigten Daten über Lochkarten in den Rechner eingelesen. Ebenso können die Parameter über ein Datensichtgerät eingegeben und auf einen permanenten Speicher gebracht werden, auf den das Programm dann zurückgreifen kann. Die Daten müssen jedoch in formatierter Form gemäß Fortran-77-Standard vorliegen.

Die Datenkarten für eine ESR-Simulation sehen folgendermaßen aus. Die Großbuchstaben bezeichnen den Namen der jeweiligen Variablen im Programm ESRETR, in den Klammern ganz rechts stehen die Fortran-77-Formatangaben.

1.Karte

TEXT((I),I=1,8) (8A10)

Beliebiger Beschriftungstext, maximal 80 Zeichen lang, erscheint auch auf der Zeichnung

2.Karte

NA, PHASE (7X,I3,F10.4)

- NA: Anzahl der verschiedenen Kopplungskonstanten
- PHASE: Phase des Spektrums, kann sein +1 oder -1

3. bis (3+NA)-te Karte

NU(I),S(I),A(I) (7X,I3,2F10.4)

- NU(I): Anzahl der Kerne des Typs I,
- S(I): deren Kernspin
- A(I): deren Kopplungskonstante in mT

(NA+4)-te Karte

LENGTH,HEIGHT (2F10.4)

Länge und Höhe der Zeichnung in cm

(NA+5)-te Karte

NPL1,NPL2,NPL3,NNORRI,NPUNCH,NTEST,NAUTO (7L1)

Diese Karte enthält nur logische Parameter, die die Werte T oder F annehmen können, was soviel wie ja und nein bedeutet.

- NPL1=T: Zeichnung wird in der Größe (LENGTH HEIGHT) cm dargestellt.
- NPL1=F: keine derartige Darstellung
- NPL2=T(F): Zeichnung im Format DIN A4 (oder nicht).
- NPL2=F: Zeichnung im Format DIN A5 (oder nicht).
- NNORRI=T(F): Berechnung des Spektrums nach der Methode von Norris, (Berechnung in Liouville-Darstellung)
- NPUNCH=T(F): Stanzen des Spektrums auf Lochkarten,(oder nicht)
- NTEST= T(F): Während des Programmablauf werden Testparameter ausgedruckt (oder nicht).
- NAUTO=T(F): Die Magnetfeldgrenzen und die Anzahl der zu berechnenden Punkte werden automatisch ermittelt (oder von Hand eingegeben).

(NA+6)-te Karte (F10.4)

- W: Grundlinienbreite des Spektrums ohne Austausch in mT

(NA+7)-te Karte

(2F10.4,6X,I4)

Diese Karte wird nur benötigt, wenn NAUTO=F ist.

FMIN,FMAX,NSTEP

-FMIN,FMAX: Unter- und Obergrenze des Magnetfeldes in mT
relativ zur Spektrenmitte, der eine relative
Magnetfeldstärke von 0 mT entspricht

-NSTEP: Anzahl der zu berechnenden Punkte

(NA+8)-te Karte

(E14.4)

VK

Geschwindigkeitskonstante des Elektronenaustausches pseudo
erster Ordnung in s^{-1} . Werden mehrere Simulationen mit ver-
schiedenen Geschwindigkeitskonstanten gewünscht, so ist diese
Karte beliebig oft zu wiederholen.

(NA+9)-te Karte

Leerkarte, zeigt an, daß keine weiteren Rechnungen erfolgen
sollen.

4. Experimentelle Methoden

4.1. Die elektrochemische Strömungszelle zur Darstellung von Radikationen

Die Erzeugung von organischen Radikalen für ESR-spektroskopische Untersuchungen erfolgt vielfach elektrochemisch. Diese Methode ist sehr selektiv, weil das an der Arbeitselektrode angelegte Potential über einen weiten Bereich hin exakt eingestellt werden kann. Damit lassen sich bei Systemen, die in mehreren Stufen reduziert oder oxidiert werden können, gezielt Zwischenstufen erfassen, sofern man die polarographischen Halbwellenpotentiale kennt. Komplikationen, wie sie bei chemischer Reduktion oder Oxidation auftreten können, entfallen. Dazu gehört beispielsweise die Ionenpaarbildung von Radikalanionen mit Alkalimetallkationen, wie sie bei der Reduktion von 1,4-Benzochinon mit Natrium auftritt. Hier wird das ESR-Spektrum kinetisch beeinflusst, weil das angelagerte Kation intramolekular austauschen kann und zusätzlich noch eine Kernspinkopplung des magnetischen Natriumkernes stattfindet. Bei elektrochemischer Darstellung von Radikalen ist jedoch ein Leitsalz erforderlich, das ebenfalls durch Ionenpaarbildung störend wirken kann. Es ist aber in mehreren Arbeiten gezeigt worden, daß großvolumige Kationen, wie die hier verwendeten Tetraalkylammoniumionen, die ESR-Spektren von Radikalanionen nicht durch Ionenpaarbildung beeinflussen /46 /. Gerade für Linienbreitenmessungen müssen alle Effekte, die die Linienform noch zusätzlich verändern können, ausgeschlossen werden.

In der Literatur wird eine ganze Reihe von elektrochemischen Darstellungsmethoden von Radikalen in Verbindung mit ESR beschrieben /47 /. Dabei sind generell zwei Arten zu unterscheiden:

a) Die Elektrolyse erfolgt außerhalb des Hohlraumresonators in einer elektrochemischen Zelle. Die so erhaltenen Radikale werden in

eine abschmelzbare ESR-Meßkapillare gebracht. Auf diese Weise werden mit einem geringen experimentellen Aufwand hervorragende Spektren erhalten. Allerdings bleibt die Methode auf verhältnismäßig stabile Radikale beschränkt.

b) Die Radikale werden direkt im Hohlraumresonator in situ erzeugt und vermessen. Hier können auch sehr kurzlebige Spezies untersucht werden, weil gleichzeitig bei der Elektrolyse bereits ESR-Beobachtung gemacht werden kann. Jedoch treten mitunter Linienverbreiterungen auf, weil die zu elektrolysierende Lösung nicht homogen genug ist. Ferner gibt es an langen Drähten Potentialgradienten, so daß das eingestellte Potential schwer zu kontrollieren ist und eventuell unerwünschte Nebenreaktionen ablaufen können. Diese Schwierigkeiten wurden umgangen durch helixförmige Arbeitselektroden /48/. Trotzdem ist das Ausmessen von Linienbreiten und Linienintensitäten bei einer solchen Anordnung problematisch, weil eine quantitative Elektrolyse kaum möglich ist. Bei Messung des homogenen Elektronenaustausches muß die Konzentration der diamagnetischen Neutralsubstanz unbedingt konstant bleiben. Befindet sich die Gegenelektrode ebenfalls in der Meßkapillare, so können dort Produkte entstehen, die die ESR-Spektren beeinflussen.

Um das zu umgehen und um trotzdem die Vorteile der Methoden a) und b) nutzen zu können, wurde unter kontinuierlichen Strömung elektrolysiert. Die Hauptvorteile dieser Methode sind:

1) Selbst von instabilen Radikalen können leicht ESR-Spektren erhalten werden.

2) Aus dem Elektrolysestrom und der Fließgeschwindigkeit kann die Radikalkonzentration berechnet werden. Hier muß nicht die geflossene Ladungsmenge durch Integration des Stromes über die Zeit bestimmt werden, weil über die Fließgeschwindigkeit bereits eine Zeitabhängigkeit gegeben ist.

3) In der Quarzkapillare, wo die ESR-Detektion stattfindet, stören keine Metallelektroden die Mikrowellendurchdringung.

4.1.1. Die geometrische Anordnung der elektrochemischen Strömungszelle

Die elektrochemische Strömungszelle ist direkt in den ESR-Hohlraum-resonator eingebaut. Wegen des begrenzten Raumangebotes mußte die Zelle mit den Elektroden, Zuleitungen und Thermoelementen in kompakter Form gebaut werden.

Zur Erzielung hochaufgelöster ESR-Spektren im X-Band-Bereich sind Schichtdicken von etwa 0,7 mm optimal, um die dielektrischen Verluste gering zu halten /49/. So wird ein Quarzkapillarrohr mit 0,7 mm Innen- und 3,0 mm Außendurchmesser verwendet. Die Strömung durch das Meßrohr erfolgt in vertikaler Richtung von unten nach oben, um Störungen durch Luftblasen zu vermeiden. Die Zelle ist in Abb. 5., Seite 54 dargestellt.

Unmittelbar unterhalb des Mikrowellenmeßstrahls des ESR-Gerätes ist die ringförmige Goldelektrode mit ebenfalls 0,7 mm Innendurchmesser und einer Höhe von 3,0 mm angebracht. Die Probelösung strömt laminar an der Arbeitselektrode vorbei, wo die zu erzeugenden Radikale gebildet und unmittelbar danach vermessen werden können. Die Gegenelektrode, ein Platindraht von 3,0 cm Länge, befindet sich in der Quarzkapillare, in Strömungsrichtung gesehen nach dem Hohlraum-resonator, 5,0 cm von der Arbeitselektrode entfernt. Hier ablaufende chemische Reaktionen, die störend wirken können, werden vom ESR-Gerät nicht mehr gesehen.

Als Referenzelektrode in der elektrochemischen Strömungszelle erwies sich in Verbindung mit extrem wasserfreien nichtwässrigen Lösungsmitteln eine gesättigte Kalomelelektrode als ungünstig, weil Wasser in die Meßlösung diffundieren kann. Ag/Ag^+ -Elektroden und einfache Quecksilbersee-Referenzelektroden werden verunreinigt durch hineindiffundieren von Substanz und müssen ständig erneuert werden. Das erfordert jedoch einen vollständigen Ausbau des ESR-Probenkopfes einschließlich des Risikos seiner Beschädigung.

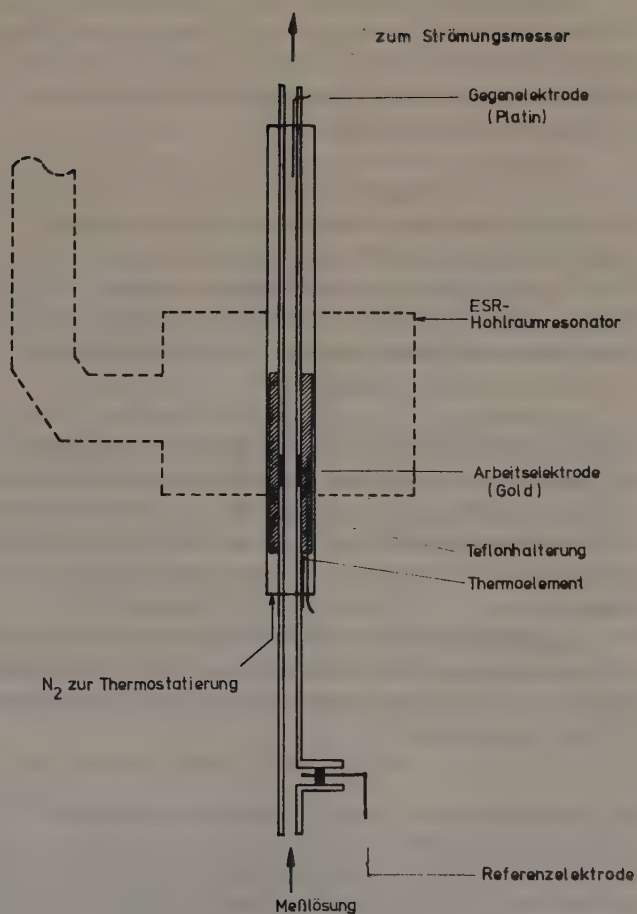


Abb. 5: Elektrochemische Strömungszelle für ESR-Messungen

Da in der vorliegenden Anordnung keine absoluten Potentiale gemessen werden müssen, sondern ein für die Radikalerzeugung günstiges Potential eingestellt werden mußte, wurde als Referenz für den Potentialstaten ein Platindraht verwendet, dessen Potential innerhalb einer Meßreihe hinreichend konstant blieb, und bei dem die oben genannten Schwierigkeiten nicht auftreten konnten.

Die polarographischen Stufen der zu erzeugenden Spezies können durch Aufnahme einer Strom-Spannungskurve mit einem X-Y-Schreiber festgestellt werden. Auf diese Weise wird das gewünschte Potential eingestellt.

Die Referenzelektrode wurde in einem Seitenarm der Strömungskapillare unterhalb der Arbeitselektrode untergebracht, vgl. Abb. 5, Seite 54.

Die drei Elektroden, Arbeits-, Gegen- und Referenzelektrode, werden über abgeschirmte Kupferkabel mit Goldsteckern mit einem Wenking-Potentiostaten verbunden, der geeignet ist, den Zellwiderstand auszusteuern. Der Zellwiderstand ist so hoch, daß bei einem Reduktionspotential von $-0,5$ V gegen die Referenzelektrode und einem Stromfluß von $0,050$ mA durch die Zelle eine Spannung von etwa 80 V zwischen Arbeits- und Gegenelektrode liegt.

Die Sollspannung für den Potentiostaten wird aus einer im Institut gebauten Spannungsquelle bezogen $/50 \text{ V}$. Der Elektrolysestrom wird durch Messung des Spannungsabfalls an einem $1,0 \text{ k}\Omega$ - Präzisionswiderstandes zwischen Arbeits- und Gegenelektrode mit Hilfe eines Digitalvoltmeters bestimmt. Typische Elektrolysestromstärken sind $0,020$ bis $0,100$ mA.

Die Halterung der ringförmigen Gold-Arbeitselektrode zwischen zwei aneinanderstoßenden Quarzkapillaren erfolgt durch eine Ummantelung aus PTFE (Polytetrafluorethylen, "Teflon"). Da alle bekannten Klebstoffe durch organische Lösungsmittel wie Acetonitril oder N,N-Dimethylformamid angegriffen werden, wurde eine Abdichtung durch hitze-

geschrumpftes Teflon erzielt. In den Druck- und Temperaturbereichen, in denen die Messungen erfolgten, wurde auf diese Weise eine Dichtung ohne Klebstoffe oder Gummi-O-Ringe erreicht. Die Meßlösung kann nur mit völlig resistenten Werkstoffen wie Quarzglas, Teflon und mit der Gold-Arbeitselektrode in Berührung kommen.

Die Probelösung wird aus thermostatisierbaren Glasvorratsgefäßen mit einem Volumen von 500 cm³ unter Stickstoffdruck durch die Apparatur gepreßt. Der Druck ist über ein Präzisionsreduzierventil der Firma Messer-Griesheim fein regulierbar, typische Werte sind 0,3 bis 0,5 bar. Der vorgereinigte Stickstoff aus Stahlflaschen wird mittels einer "Oxisorb"-Patrone von Sauerstoff befreit, da paramagnetischer Sauerstoff in der Meßlösung eine ESR-Linienverbreiterung bewirkt /51/.

Die Strömung kann durch ein Magnetventil der Firma Convac gestoppt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit läßt sich durch einen Präzisionsströmungsmesser der Gilmore Glass Company/USA bestimmen, der nach dem Schwebekörpermeßprinzip funktioniert. Hiermit können Strömungsgeschwindigkeiten gemessen werden, die einem Durchfluß von 0,001 bis 10,0 cm³/min Wasser entsprechen. Die Genauigkeit beträgt $\pm 5\%$. Für Lösungsmittel mit anderer Viskosität und Dichte als Wasser können die abgelesenen Werte geringfügig korrigiert werden. Jedoch liegt der gemachte Fehler in der Regel innerhalb der Ablesegenauigkeit. Der Strömungsmesser befindet sich im Strömungsverlauf nach der Elektrolysezelle, vergleiche Abb. 4.2, Seite 57. Der Weg von der thermostatisierbaren ESR-Cavity bis zum Strömungsmesser beträgt 1,20 m. Typische Strömungsgeschwindigkeiten sind 0,05 bis 0,5 cm³/min. Alle Komponenten in der Strömungsanordnung sind durch Teflonschläuche mit 4 mm Innendurchmesser verbunden. Die Strömungsgeschwindigkeit ist über eine Präzisionsmikrometerschraube, ebenfalls der Firma Gilmore Glass Company, exakt und reproduzierbar einstellbar.

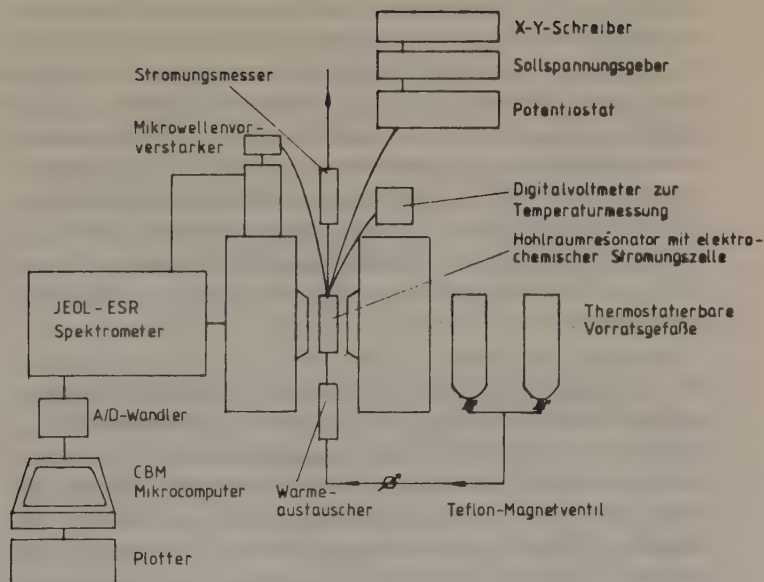


Abb. 6: Versuchsanordnung:

ESR-Spektrometer mit elektrochemischer Strömungszelle und
Meßwerterfassungsanlage

4.1.2. Die Temperatursteuerung und -messung

Die Temperaturregelung und -messung erfolgt sowohl im ESR-Hohlraumresonator als auch in den Vorratsgefäßen.

Die Meßlösung wird mit einem Kryostaten der Firma Haake vorthermostatiert. In diesem Thermostatierkreislauf befinden sich die Vorratsgefäße und ein Liebig'scher Wärmeaustauscher unmittelbar vor der Elektrolysezelle. Als Thermostatierflüssigkeit dient ein Wasser-Ethanol-Gemisch, der einstellbare Temperaturbereich beträgt -20 bis +60 °C. Die Temperaturregelung des ESR-Hohlraumresonators einschließlich der elektrochemischen Strömungszelle erfolgt mit der Temperatursteuereinheit des ESR-Spektrometers mit der JEOL-Temperiereinheit JES-VT-3A (Variable Temperature Controller) und JES-UCT-2AX (Variable Temperature Adapter). Als Thermostatiermedium wird hier Stickstoff verwendet, der aus einem Dewar-Gefäß verdampft wird. Damit lassen sich auch tiefe Temperaturen bis -150 °C erzielen. Für höhere Temperaturen verwendet man vorgewärmte Druckluft.

Der Temperaturbereich für die hier gemachten Messungen war eingeschränkt durch den Schmelz-, bzw. Siedepunkt der Lösungsmittel, durch die Löslichkeit von Leitsalz und Substanz und die hohe Viskosität bei tiefen Temperaturen. Ferner war ein Beschlagen der Meß-Quarzglaskapillare durch Luftfeuchtigkeit auch bei Umspülen mit getrockneter Luft bei tieferen Temperaturen nicht ganz zu vermeiden, was eine Störung des ESR-Abgleichs zur Folge hatte. So wurde als sinnvoller Bereich für die meisten Messungen -20 bis +60 °C gewählt.

Die exakte Temperaturmessung erfolgt mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement an der Quarzkapillare direkt neben der Arbeitselektrode. Ein Thermoelement im Bereich des Mikrowellenmeßstrahls, wo die ESR-Detektion stattfindet, stört die AFC (Automatic Frequency Control) des ESR-Spektrometers / 52/.

Die hier praktizierte Temperaturmessung erlaubt eine Genauigkeit von $\pm 0,5$ °C.

4.1.3. Kurze Theorie der elektrochemischen Strömungszelle

Die an der Arbeitselektrode gebildeten Radikationen gelangen unter Strömung in den ESR-Hohlraumresonator, wo sie detektiert werden. Bei der geometrischen Anordnung der Zelle und einer typischen Strömungsgeschwindigkeit von $0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$ beträgt die Zeitdauer von der Bildung eines Radikals an der Arbeitselektrode bis zum Verlassen des Meßbereiches $0,115 \text{ s}$. Sind die Teilchen stabil genug, so hat man eine stationäre Radikalkonzentration neben einer hohen Neutralsubstanzkonzentration vorliegen, was eine Messung des homogenen Elektronenaustausches mittels ESR-Linienformanalyse gestattet. Diese Bedingungen waren bei allen in dieser Arbeit vermessenen Chinonverbindungen erfüllt. Sind die Radikale nicht stabil, so kann durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit die Verweilzeit in der Cavity herabgesetzt werden, wobei sich jedoch die Radikalkonzentration verringert, siehe Gleichung (56), Seite 60.

Instabile Radikale können auf dem Weg durch den Hohlraumresonator zum Beispiel nach einer Kinetik 1. oder 2. Ordnung abreagieren. Hier kann das ESR-Spektrometer als Detektor, verglichen mit der optischen Verfolgung in einer Strömungsapparatur, dienen, indem man die Signalintensität als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit mißt und nicht die Form der Linien. Der wesentliche Unterschied zu optischen Detektion besteht darin, daß der Meßstrahl nicht punktförmig ist, sondern eine endliche Ausdehnung, ca. 1 cm , hat. Längs dieses Weges ist die ESR-Empfindlichkeit nicht gleich, sondern proportional einer $\cos^2$ -Funktion. Theoretisch wurde dieses Problem von B.Kastening sowohl für laminare als auch für turbulente Strömungen in Verbindung mit verschiedenen Arten von Kinetik behandelt /53/. W.J.Albery verwendet für kinetische Untersuchungen ebenfalls elektrochemische Strömungszellen und hat dafür eine umfangreiche Theorie entwickelt /54,55,56/. In diesen Arbeiten wird versucht, eine Analogie zwischen einer elektrochemischen Strömungszelle in Verbindung mit ESR und einer R.R.D.E. (Rotating Ring Disc Electrode) herzustellen, wobei die ESR-

Gerät an die Stelle der Detektorelektrode tritt. Auf diese Weise wurden Radikale von p-Phenylendiaminen, Nitroverbindungen und Chinonen und ihre Folgereaktionen untersucht.

In der vorliegenden Arbeit wird die elektrochemische Strömungszelle zur Darstellung von stabilen bis mäßig stabilen Radikalen verwendet. Für die Messung von Elektronenübertragungsreaktionen ist es wichtig, die Radikalkonzentration reproduzierbar einstellen zu können. Dabei ist nicht die Kenntnis der absoluten Radikalkonzentration erforderlich, sondern sie muß neben verschiedenen Neutrale substanzkonzentrationen konstant bleiben.

Nach dem Faradayschen Gesetz besteht zwischen Elektrolysestrom, Fließgeschwindigkeit und Radikalkonzentration der Zusammenhang:

$$|i| = dQ/dt = n \cdot F \cdot c_{R-} \cdot (dV/dt) = 1,608 \cdot n \cdot f \cdot c_{R-} \quad (56)$$

- $|i|$ Elektrolysegrenzstrom in A
- Q Ladung in As
- n Anzahl der übertragenen Elektronen
- F Faradaykonstante
- (dV/dt) Fließgeschwindigkeit
- f Fließgeschwindigkeit in cm^3/min
- c_{R-} Konzentration an gebildeten Radikalen

Nach dieser Gleichung (56) kann eine Obergrenze für die erzeugte Radikalmenge angegeben werden. Das ist für die gemachten Messungen wichtig, weil eine zu hohe Radikalkonzentration von mehr als $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l Linienverbreiterungen durch Heisenbergschen Spinaustausch hervorruft und damit zu Auswertefehlern führt. Eine zu niedrige Radikalkonzentration ergibt stark verrauschte Spektren. Typische Radikalkonzentrationen bei den hier gemachten Experimenten waren $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

4.2. Die Aufnahme der experimentellen ESR-Spektren

4.2.1. Das ESR-Spektrometer

Die Messungen der kinetischen ESR-Spektren erfolgten mit einem ESR-Spektrometer vom Typ PE-3X der Firma JEOL/Japan im X-Band Bereich bei einer Magnetfeldstärke von etwa 0,3220 T und einer Mikrowellenfrequenz von ca. 9,5 GHz. Die Feldmodulation betrug 100 kHz. Es wurde ein Hohlraumresonator mit TE_{011} -Charakteristik verwendet, in dem sich das Quarzkapillarrohr der Strömungszelle befand. Das ergab bei den verwendeten Lösungsmitteln optimale Ergebnisse, was Abgleichmöglichkeit des ESR-Spektrometers und das Sättigungsverhalten der eingestrahlten Mikrowellenleistung betrifft / 57/. Das Signal-Rausch-Verhältnis wurde durch einen Mikrowellenverstärker vom Typ Narda N6244 S-65, der unmittelbar vor der Mikrowellenempfangsdiode angebracht ist, erheblich verbessert. Die Eichung des Magnetfeldes erfolgte durch Vermessen des Abstandes zweier Linien des 1,4-Benzosemichinons, dessen ^1H -Kopplungskonstante bei Raumtemperatur in Ethanol 0,2368 mT beträgt /58 /, da ein NMR-Gaußmeter und ein Mikrowellenfrequenzzähler nicht zur Verfügung stand.

4.2.2. Aufnahme und Digitalisierung der Spektren

Die Versuchsbedingungen wurden nach Möglichkeit so gewählt, daß ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erzielt und die Modulationsamplitude genügend klein gewählt werden konnte. Das war bei einer Radikalkonzentration von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l der Fall. Für kinetische Messungen sollte die Modulationsamplitude höchstens 20 % der natürlichen Linienbreite betragen / 59/. Bei den untersuchten Substanzen liegt die Grundlinienbreite zwischen 0,0150 und 0,0300 mT. Die Modulation beträgt in der Regel 0,0040 bis 0,0063 mT. Diese Geräteeinstellungen wurden möglichst für alle kinetischen Messungen beibehalten.

Die so erzielten Spektren wurden entweder direkt über den Schreiber des ESR-Gerätes aufgezeichnet oder in einem Commodore CBM 3202-Mikrocomputer digital abgespeichert. Dazu wird das Spektrum von einem Analog-Digital-Wandler der Firma Zahner Elektrik in 4096 Punkte zerlegt / 60/. Im Rechner kann das Spektrum geglättet und weiterverarbeitet werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein BASIC-Computerprogramm geschrieben, mit dem sich die experimentell aufgenommenen Spektren umrechnen lassen auf eine andere Zeichenfeldgröße. Das ist besonders wichtig, wenn die gemessenen Spektren optisch mit den Computersimulationen verglichen werden sollen. Dazu sollten beide Spektren gleiche Amplitude, d.h. Höhe in cm, haben. Über die Verstärkereinstellung des ESR-Gerätes ist das nicht immer optimal zu erreichen, deshalb wurde der nachträglichen Umrechnung der experimentellen Spektren der Vorzug gegeben.

4.3. Die Auswertung der experimentellen ESR-Spektren

Die Anpassung von simulierten ESR-Spektren an experimentell aufgenommene hat schon verschiedene Autoren beschäftigt / 61,62/. Das größte Problem dabei ist die Vielfalt der Parameter, die bei einer Simulation verändert werden können. Gerade bei der Bestimmung der Hyperfeinkopplungskonstanten bei statischen ESR-Spektren sind die Möglichkeiten der Parameterwahl oftmals sehr groß, was auch die Anzahl der notwendigen Simulationen drastisch erhöht. Sind dagegen die Kopplungskonstanten bekannt, so bleibt bei den hier untersuchten Elektronenaustauschreaktionen noch die Geschwindigkeitskonstante und die Grundlinienbreite variierbar. Auch in diesem Fall ist die Anzahl der notwendigen Simulationen noch beträchtlich.

Die experimentell bestimmte Geschwindigkeitskonstante ergibt sich aus dem Vergleich des experimentellen ESR-Spektrums mit dem berechneten. Die der bestmöglichen Simulation zugrundegelegte Geschwindigkeitskonstante ist dann gleich der experimentellen.

Der Vergleich der Spektren kann entweder numerisch oder visuell erfolgen.

Beim numerischen Vergleich wird das experimentelle Spektrum digitalisiert und in den Großrechner eingegeben. Vom Computer wird das Spektrum mit veränderten Geschwindigkeitskonstanten so lange berechnet und mit dem experimentellen durch die "Methode der kleinsten Fehlerquadrate" verglichen, bis eine Übereinstimmung innerhalb der gewählten Fehlergrenzen erreicht ist/63,64/. Als Ergebnis druckt der Rechner die Geschwindigkeitskonstante aus.

Beim visuellen Vergleich wird eine Reihe von Spektren mit verschiedenen Geschwindigkeitskonstanten berechnet und vom Plotter auf halbtransparentes Papier gezeichnet. Durch Übereinanderlegen von simulierten und experimentellen Spektren wird die bestmögliche Übereinstimmung gesucht und so die Geschwindigkeitskonstante bestimmt ("trial-and-error-Verfahren").

Beide Methoden haben Vor- und Nachteile.

Der numerische Vergleich erscheint zwar eleganter und bequemer, weil der Computer selbständig die Anpassung vornimmt und das fertige Ergebnis liefert. Aber nicht immer konvergieren numerische Anpassungsverfahren wie die "Methode der kleinsten Fehlerquadrate". Besonders dann, wenn die zur Simulation verwendeten Kopplungskonstanten nicht exakt stimmen, divergiert das Verfahren und es können Fehlinterpretationen resultieren. Es wurde auch gezeigt, daß bei numerischen Vergleichsmethoden durch den Rechner das ESR-Spektrum unbedingt zweikanalig mit Feldeichung aufgenommen sein muß, weil kleine Magnetfeldschwankungen die Lage von Linien so stark verschieben kann, daß keine Übereinstimmung mehr erzielt werden kann. Da ein Mikrowellenfrequenzzähler und ein NMR-Gaußmeter nicht zur Verfügung stand, wurde auf ein digitales Anpassungsverfahren verzichtet.

Der graphische Vergleich erscheint zwar umständlicher und zeitraubender. Aber mit etwas Erfahrung können die Startparameter für die Simulationen sinnvoll gewählt werden. Auch kann ein mögliches Divergieren des Verfahrens schneller und leichter erkannt werden. Das erspart oftmals teure Rechenzeit.

Aus den genannten Gründen wird in dieser Arbeit ausschließlich das visuelle Vergleichsverfahren benutzt.

4.3.1. Gewinnung der Geschwindigkeitskonstanten aus den experimentellen Spektren

Sind alle Kopplungskonstanten und die Grundlinienbreite hinreichend genau bekannt, so muß eine Reihe von Simulationen angefertigt werden, um diese dann mit dem Experiment vergleichen zu können. Die Abstufung der eingesetzten Geschwindigkeitskonstanten erfolgt nicht linear sondern als geometrische Reihe. Bei der Erstsimulation wählt man eine grobe Abstufung, z.B. Faktor 2, und verfeinert dann diese

nach dem Prinzip der Intervallschachtelung. Die feinste sinnvolle Abstufung bei den Geschwindigkeitskonstanten, die noch eine sichere visuelle Unterscheidung erlaubt, liegt bei etwa 10 %.

Oftmals ist es nicht notwendig, das gesamte ESR-Spektrum aufzunehmen und zu simulieren. Besonders an einzelnen Linien in einem engen Feldbereich von $\pm 0,1$ mT oder weniger können kinetische Effekte leicht erkannt werden. Das hat den Vorteil, daß die Aufnahmezeitdauer des experimentellen Spektrums sehr kurz ist, z.B. 2,0 min bei $\pm 0,1$ mT im Vergleich zu 60 min bei $\pm 2,5$ mT Sweepbreite. Der Nachteil ist, daß in einem komplizierten Spektrum, das ohne mitlaufende Feldeichung aufgenommen wurde, Einzellinien schwer auffindbar sind und deren Abstand zur Spektrrenmitte nicht leicht zu bestimmen ist. Deshalb wurde bei der Simulation meist ein größerer Ausschnitt, z.B. $\pm 0,2$ mT im Vergleich zum Experiment von $\pm 0,1$ mT gewählt und die Linie an Hand ihres charakteristischen Musters zugeordnet. Werden kleine Ausschnitte eines Spektrums simuliert, so ist der Einfluß der Geschwindigkeitskonstanten auf das Aussehen der Linienform besonders deutlich sichtbar. Dies soll am Beispiel einer Simulation des Anthrasemichinonspektrums mit $\pm 0,1$ mT Breite gezeigt werden. Die Geschwindigkeitskonstante k wurde in einem vergleichsweise engen Bereich von $3,36$ bis $5,66 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ variiert, das Aussehen des Spektrums ändert sich drastisch:

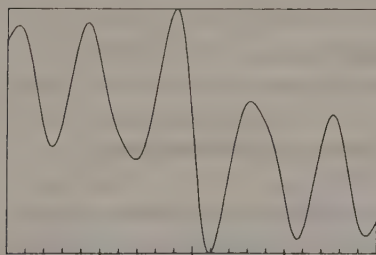


Abb. 7a: Anthrasemichinon
 $k = 3,36 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

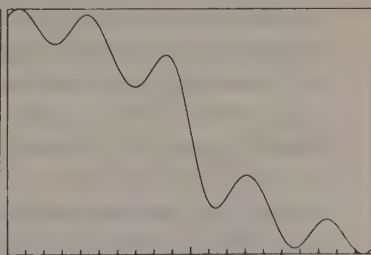


Abb. 7b: Anthrasemichinon
 $k = 5,66 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

4.3.2. Grenzen und Genauigkeit des Verfahrens

Bei Computersimulationen zur Interpretation von experimentell gewonnenen Spektren mittels komplizierter Theorien ist ganz allgemein die Vielfalt der möglichen Parameter ein großes Problem. Daraus ergeben sich oftmals Fehldeutungen.

Die Simulation von kinetischen ESR-Spektren durch Variation von Geschwindigkeitskonstanten hat nur dann einen Sinn, wenn die benötigten Kopplungskonstanten nicht mehr frei wählbar, sondern hinreichend gut bekannt sind. Das bedeutet, daß das ESR-Spektrum auch ohne kinetische Effekte gut simuliert werden kann, was bei allen gemachten Messungen nachvollzogen wurde. Erst dann ist eine Variation der Geschwindigkeitskonstante für den homogenen Elektronenaustausch möglich.

Doch hat man neben der Geschwindigkeitskonstante auch noch die natürliche Linienbreite, deren genaue Kenntnis unbedingt erforderlich ist, weil sich die kinetischen Effekte nicht in der Gesamtlinienbreite, sondern in der Differenz der beiden Linienbreiten bemerkbar machen. Falls die Grundlinienbreite oder T_2 -Relaxationszeit einer Substanz nicht bekannt war, wurde das Spektrum ohne kinetische Effekte aufgenommen und mit Simulationen mit unterschiedlicher Grundlinienbreite zur Übereinstimmung gebracht. Um die Fehler, die sich durch eine falsche Grundlinienbreite ergeben können, möglichst gering zu halten, wurde nicht in der Nähe des "langsamen Austauschfalles" gemessen, sondern im mittleren Bereich, wo die Linienverbreiterungseffekte mehr als das Fünffache der Grundlinienbreite betragen.

Bei den hier gemachten Vergleichen zwischen Simulationen und Experiment konnten in den meisten Fällen Unterschiede in den Linienformen, die einer Veränderung der Geschwindigkeitskonstante um 10% entspra-

chen, noch deutlich erkannt werden. In sehr ungünstigen Fällen, wo die Simulation aus verschiedenen Gründen schlecht angepaßt werden konnte, zum Beispiel Anthrasemichinon, Seite 92, war dennoch eine Unterscheidung um $\pm 20\%$ mit Sicherheit möglich. Dies sind auch die Fehlergrenzen, die andere Autoren für derartige Messungen mit anderen Auswerteverfahren angeben / 65/.

4.4. Bestimmung der Aktivierungsgrößen

Zur Bestimmung der Aktivierungsgrößen des homogenen Elektronenaustausches wurden die kinetischen ESR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Im allgemeinen läßt sich die Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten durch die Arrhenius- oder Eyring-Beziehung beschreiben / 66,67/.

Will man die Aktivierungsgrößen $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ bestimmen, so erscheint die Eyring-Gleichung günstiger:

$$k = \frac{\kappa \cdot k_B \cdot T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (57)$$

- κ Transmissionskoeffizient, wird gleich 1 gesetzt
- k_B Boltzmann-Konstante
- T Temperatur
- h Plancksches Wirkungsquantum
- R Allgemeine Gaskonstante

Trägt man den natürlichen Logarithmus von $\left(\frac{k \cdot h}{k_B \cdot T}\right)$ gegen $1/T$ auf, so erhält man aus der Steigung die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^\ddagger$ und aus dem Achsenabschnitt die Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$.

Oftmals wird bei solchen Auftragungen nicht berücksichtigt, wie sich die Fehler in den Geschwindigkeitskonstanten überhaupt auf die Aktivierungsgrößen auswirken. Gerade die Extrapolation auf unendlich hohe

Temperatur, was der Bestimmung des Achsenabschnittes bei einer Eyring-Auftragung entspricht, bringt erhebliche Fehler, weil die Messungen doch in einem vergleichsweise engen Temperaturbereich gemacht wurden.

Deshalb wurde zur Auswertung nach Gleichung (57) eine ausführliche Fehlerrechnung gemacht. Das geschieht mit dem Computerprogramm THERMO / 68 / von Th.Duerst, das eine Fehlerrechnung mit statistischen Methoden nach W.Deming ausführt / 69 /.

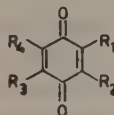
Die erweiterte Version des Programmes THERMO, die auch eine Diffusionskorrektur der Geschwindigkeitskonstanten erlaubt, vgl. 5.3., Seite 93, ist im Anhang zu finden.

5. Ergebnisse der kinetischen Messungen

5.1. Die untersuchten Substanzen

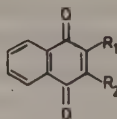
In dieser Arbeit wurde der homogene Elektronenaustausch von Semi-
chinon-Radikalanionen mit den entsprechenden Neutralsubstanzen
gemessen. Folgende Systeme wurden untersucht:

a) Derivate des 1,4-Benzochinons:



Substanz	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Kurzbezeichnungen	
					Neutral- substanz	Radikal- anion
1,4 Benzochinon	-H	-H	-H	-H	1,4BQ	1,4BSQ
2,6-Di-Methyl- 1,4-Benzochinon	-CH ₃	-H	-H	-CH ₃	2,6DBQ	2,6DBSQ
Durochinon	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	-CH ₃	DQ	DSQ

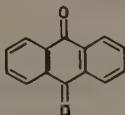
b) Derivate des 1,4-Naphthochinons:



Substanz	R ₁	R ₂	Kurzbezeichnungen	
			Neutral- substanz	Radikal- anion
1,4-Naphtho- chinon	-H	-H	1,4NQ	1,4NSQ
Vitamin K ₃	-CH ₃	- H	K3	K3S
Vitamin K ₁	-CH ₃	-C ₂₀ H ₃₉	K1	K1S

c) 9,10-Anthrachinon

(Kurzbezeichnungen: Neutralsubstanz: AQ, Radikal-Anion: ASQ)



Eine ganze Reihe der hier untersuchten Chinonverbindungen ist von großen biochemischen Interesse. Zu den Derivaten des 1,4-Benzochinons gehören auch die Ubichinone und das α -Tocopheryl-Chinon (Vitamin-E-Chinon). Vom 1,4-Naphthochinon leiten sich die Vitamine der K-Gruppe ab. L-Adrenalin ist ein 1,2-Benzochinon. Es gibt viele Untersuchungen über die biologischen Aktivitäten dieser Substanzklasse /70/. Die K-Vitamine sind wichtig für die Blutgerinnung/71/. Vitamin K ist an der Synthese eines Prothrombin-Moleküls beteiligt, das eine Vorstufe von Thrombin ist, ein Enzym, das die Umwandlung von Fibrinogen in Fibrin katalysiert, welches durch Klumpenbildung die eigentliche Blutgerinnung bewirkt / 72/. Ferner sind die K-Vitamine als Elektronenüberträger in biologischen Elektronentransportsystemen bei Bakterien, möglicherweise auch bei höheren Lebewesen beteiligt / 73/. Vitamin E kommt in grünen Blättern vor und hat vielfältige biologische Funktionen. Beispielsweise wirkt es als intrazelluläres Antioxidans und als Antisterilitätsfaktor / 74,75/. Dabei ist noch nicht sicher geklärt ob Vitamin E (ein Chromanol) oder das davon abgeleitete Chinon oder beide biologisch wirksam sind.

Die Semichinone und Vitamin-Semichinone weckten schon immer das Interesse der ESR-Spektroskopiker und es liegen viele derartige Untersuchungen vor. Das ESR-Spektrum von Radikal des L-Adrenalins,

welches als Neurotransmitter eine große physiologische und pharmakologische Bedeutung hat, wurde kürzlich von Scheffler und Stegmann veröffentlicht / 76/.

Die ESR-Spektren der K-Vitamine sind sehr kompliziert, weil es sich um unsymmetrische Moleküle handelt, und die Hyperfeinkopplungskonstanten konnten lange Zeit nicht richtig zugeordnet werden. Erst mit Hilfe der ENDOR-Technik in Verbindung mit Computersimulationen und aufwendigen Spindichte-berechnungen gelang eine vollständige Interpretation der Spektren durch Das, Connor, Leniart und Freed /77/. Hier wurde auch gezeigt, daß eine Zuordnung aller inäquivalenter Protonenkopplungen durch ESR allein nicht möglich ist. Elektronenaustausch wurde an einigen Chinonen in aprotischen Lösungsmitteln wie N,N-Dimethylformamid von Fritsch, Tatwawadi und Adams gemessen. Bei den einfachen Systemen wie 1,4-Benzochinon konnte die Linienverbreiterung im langsamen Austauschfall ermittelt werden. Allerdings ist dieses Verfahren bei den komplizierten Spektren der K-Vitamine wegen Linienüberlappungen nicht ohne weiteres anwendbar, sodaß die in dieser Arbeit angegebenen Werte mit Vorsicht zu gebrauchen sind.

In der vorliegenden Arbeit werden Elektronenübertragungsreaktionen der Chinon/Semichinon-Systeme vornehmlich in Ethanol gemessen, weil die Radikale dort gut elektrochemisch dargestellt werden können und hochaufgelöste ESR-Spektren erzielt werden. Messungen in Wasser, das mehr den biologischen Gegebenheiten entspricht, sind aus vielen Gründen problematisch. Erstens lassen sich die Semichinonradikale nicht durch eine $1e^-$ -Reduktion in Wasser erhalten, da man in einem $2e^-$ -Schritt sofort zum Hydrochinon gelangt. Die chemische Darstellung in Wasser mit KOH ist nicht quantitativ möglich, weil die Semichinone dort sehr instabil sind. Zweitens ist Wasser wegen der hohen Dielektrizitätskonstante kein besonders gutes Lösungsmittel für ESR-Messungen, weil man keine so gut aufgelösten Spektren bei niedriger Modulationsamplitude erzielen kann.

Die Spindichtevertelung, die proportional zu den jeweiligen Hyperfeinkopplungskonstanten ist, zeigt in Wasser und Ethanol keine wesentlichen Unterschiede. Dagegen treten im Vergleich zu anderen Lösungsmitteln wie Acetonitril leichte Differenzen auf / 79,80/.

5.2. HMO-Berechnungen an den untersuchten Chinonen

Bekanntlich können die ESR-Kopplungskonstanten bei π -Systemen recht gut mit dem einfachsten aller MO-Verfahren, der Hückelschen MO-Berechnung, interpretiert werden. So wurden für die hier untersuchten Chinone eine ganze Reihe derartiger Berechnungen gemacht, die eine mehr oder weniger gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen brachten / 77, 78/.

Die Verknüpfung zwischen experimentellen Daten und theoretisch berechneten Parametern drückt die McConnell-Gleichung aus /81,82/:

$$a_H^v = Q_{CH} \cdot \rho_v \quad (58)$$

Das heißt, die Spindichte ρ_v an der Position v des Moleküls ist proportional zur ESR-Kopplungskonstante a_H^v des dort befindlichen H-Atoms. Q_{CH} ist der Spinpolarisationsparameter für Ringprotonen /83/

Die Spindichte ρ_v ist in erster Näherung das Quadrat des Hückel-Eigenwertkoeffizienten c_{jv} des Orbitals j , in dem sich das ungepaarte Elektron befindet:

$$\rho_v = c_j^2 \quad (59)$$

Eine verbesserte Methode, Spindichten zu berechnen, ist das POLI-Verfahren von McLachlan / 84 / . Auch hier wird nur von HMO-Parametern Gebrauch gemacht:

$$\rho_v = c_{jv} + \lambda \sum_{k=1}^n \pi_{vk} \cdot c_{jk} \quad (60)$$

ρ_v ist die Spindichte nach McLachlan an der Position v , c_{jk} ist der Hückeleigenwertkoeffizient des Orbitals j an der Stelle k , π_{vk} ist die HMO-Atom-Atom-Polarisierbarkeit / 85/. Für λ wurde in den hier gemachten Rechnungen der Wert 1,1 verwendet / 94/.

Für den Spinpolarisationsparameter Q_{CH} schlugen Gendell, Freed und Fraenkel in Verbindung mit der McLachlanschen POLI-Methode den Wert $|Q_{CH}| = 2,37$ mT vor. Spätere Arbeiten zeigten, daß $|Q_{CH}| = 2,70$ mT innerhalb der Substanzklasse der Chinone eine bessere Allgemeingültigkeit hat /86,87,88/. Auch in der vorliegenden Arbeit wird mit $|Q_{CH}| = 2,70$ mT gerechnet. Mit Hilfe der McConnell-Beziehung (58) und den experimentell gewonnenen Hyperfeinkopplungskonstanten können die Spindichten aus ESR-Messungen gewonnen werden und mit den aus HMO-Parametern theoretisch berechneten verglichen werden.

Aus den hier gemachten HMO-Berechnungen mit dem Hückelprogramm HM03 /99/ sind insbesondere die Bindungsordnungen zur Ermittlung von Kraftkonstanten in Abschnitt 6 von Bedeutung.

Definition der allgemeinen π -Bindungsordnung:

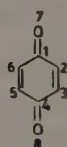
$$p_{\rho\sigma} = \sum_j b_j c_{j\rho} c_{j\sigma} \quad (61)$$

$p_{\rho\sigma}$ ist die π -Bindungsordnung zwischen den Zentren ρ und σ , b_j ist die Besetzungszahl des j -ten Hückel-Molekülorbitals, $c_{j\sigma}$, $c_{j\rho}$ sind die Hückelkoeffizienten.

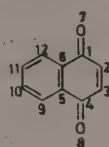
Für die HMO-Berechnungen an den untersuchten Chinonverbindungen ist eine Störungsrechnung für die Heteroatome Sauerstoff und für die Methylgruppen erforderlich /85/. Es wurden folgende Störparameter verwendet /90/:

1,4-Benzochinonderivate:	$h_O = 1,60$	$h_{CH_3} = -0,3$	$k_{C=O} = 1,20$
1,4-Naphthochinone:	$h_O = 1,20$	$h_{CH_3} = -0,3$	$k_{C=O} = 1,30$
Anthrachinon:	$h_O = 1,20$		$k_{C=O} = 1,30$

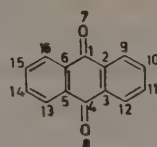
Nummerierung der Atompositionen bei den 1,4-Benzochinonon (a), 1,4-Naphthochinonen (b) und Anthrachinon (c):



(a)



(b)



(c)

6.2.1. Ergebnisse der HMO-Berechnungen

Tabelle 1: 1,4-Benzochinone, π -Spindichten nach McLachlanscher POLI-Methode, Gl.(60)

Atomposition	Substanz		
	1,4 BSQ	2,6 DBSQ	Durochinon
1	0,180220	0,234080	0,216124
2	0,082980	0,097315	0,067440
3	0,082980	0,052074	0,067440
4	0,180220	0,165154	0,216124
5	0,082980	0,052074	0,067440
6	0,082980	0,097315	0,067440
7	0,153820	0,179520	0,148997
8	0,153820	0,122467	0,148997

Tabelle 2: 1,4-Naphthochinone, π -Spindichten nach McLachlanscher
POLI-Methode, Gl. (60)

Atomposition	1,4 NSQ	K3S	K1S
1	0,131550	0,161549	0,147784
2	0,127846	0,142142	0,050137
3	0,127846	0,065434	0,096443
4	0,131550	0,128128	0,173882
5	0,019950	0,032504	0,031377
6	0,019950	0,020570	0,040501
7	0,169920	0,191413	0,154800
8	0,169920	0,148685	0,184506
9	0,026830	0,020866	0,032208
10	0,023903	0,033653	0,028277
11	0,023903	0,021624	0,037497
12	0,026830	0,033432	0,022587

Tabelle 3: Anthrasemichinon, π -Spindichten nach McLachlanscher
POLI-methode, Gl.(60)

Atompositionen	π -Spindichte
1, 4	0,151330
2, 3, 5, 6	0,042917
7, 8	0,145429
9, 12, 13, 16	0,023626
10, 11, 14, 15	0,035077

Tabelle 4: 1,4-Benzochinone und 1,4-Benzosemichinon-Radikale:

Allgemeine π -Bindungsordnungen, berechnet nach Gl.(61)

Bindung	1,4-Benzochinone			1,4-Benzosemichinone		
	1,4 BQ	2,6 DBQ	DQ	1,4 BSQ	2,6DBSQ	DSQ
1 2	0,36437	0,33679	0,37191	0,48762	0,47904	0,49574
2 3	0,85580	0,83995	0,84012	0,76404	0,75530	0,75970
3 4	0,36437	0,39760	0,37191	0,48762	0,50310	0,49574
4 5	0,36437	0,39760	0,37191	0,48762	0,50310	0,49574
5 6	0,85580	0,83995	0,84012	0,76404	0,75530	0,75970
6 1	0,36437	0,33679	0,37191	0,48762	0,47904	0,49574
1 7	0,70397	0,72283	0,68620	0,54590	0,53482	0,51793
4 8	0,70397	0,66945	0,68620	0,54590	0,53001	0,51793

Tabelle 5: Allgemeine π -Bindungsordnungen

Bindung	Naphthochinone			Naphthosemichinone		
	1,4NQ	K3	K1	1,4NSQ	K3S	K1S
1 2	0,38317	0,36007	0,43122	0,50816	0,49726	0,52716
2 3	0,84822	0,82902	0,81068	0,72610	0,72777	0,73111
3 4	0,38317	0,42006	0,38269	0,50816	0,52018	0,50366
4 5	0,36423	0,35678	0,35896	0,42596	0,42589	0,43888
5 6	0,57735	0,57766	0,57872	0,54756	0,52430	0,53541
6 1	0,36423	0,36627	0,35208	0,42596	0,43567	0,43113
5 9	0,63383	0,63771	0,63644	0,60259	0,60341	0,59746
9 10	0,65278	0,65128	0,65147	0,68479	0,68515	0,68829
10 11	0,66619	0,66664	0,66823	0,63492	0,63223	0,62930
11 12	0,65278	0,65351	0,64995	0,68479	0,68749	0,68648

Tabelle 6: Allgemeine π -Bindungsordnungen

Bindungen	Anthrachinon	Anthrasemichinon
1-2, 3-4, 4-5, 6-1	0,36952	0,44899
2-3, 5-6	0,57358	0,52677
1-7, 4-8	0,75358	0,61979
2-9, 3-12, 5-13, 16-6	0,63115	0,59329
9-10, 11-12, 13-14, 15-16	0,65898	0,69344
10-11, 14-15	0,66128	0,62251

5.2. Kinetische ESR-Spektren und Spektrensimulationen zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten

Alle untersuchten Semichinon-Radikale wurden mit der in Abschnitt 4 beschriebenen elektrochemischen Strömungsapparatur im ESR-Hohlraumresonator dargestellt. Um die Geschwindigkeitskonstante der homogenen Elektronenaustauschreaktion, Gl. 1, Seite 8, zu messen, wurde eine ESR-Linienformanalyse gemacht. Zu diesem Zweck wurde wenig Radikal im Vergleich zu einer hohen Neutralsubstanzkonzentration hergestellt. Typische Konzentrationen sind: $c_R(\text{Radikal}) = 1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-4}$ M, $c_N(\text{Neutralmolekül}) = 1 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $1 \cdot 10^{-2}$ M. Die Spektren wurden mit dem in Abschnitt 2 beschriebenen kinetischen ESR-Simulationsprogramm ESRETR berechnet und ausgewertet. Die Anzahl der Linien eines Spektrums errechnet sich nach Gl.(15), Seite 17.

Die Linienform der hier gemessenen kinetischen ESR-Spektren hängt von der Geschwindigkeitskonstante pseudo erster Ordnung, k , ab:

$$k = k_{\text{ex}} \cdot c_N \quad (62)$$

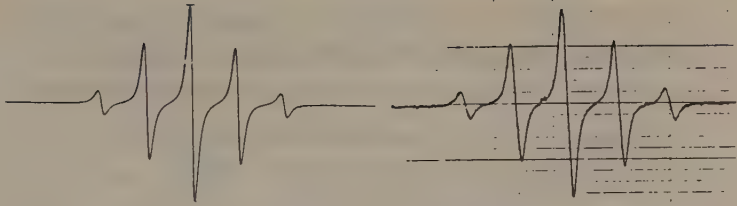
- k_{ex} Geschwindigkeitskonstante der Elektronenaustausches in $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$
- c_N Konzentration an Neutralsubstanz

5.2.1. Das 1,4-Benzochinon/1,4-Benzosemichinon-System

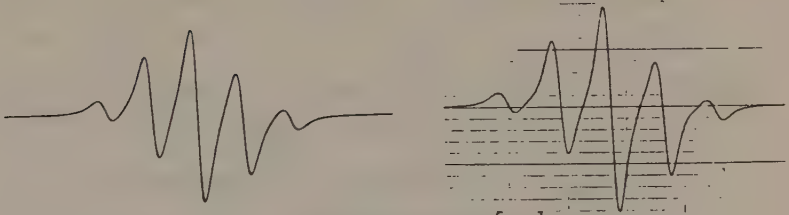
Das 1,4-Benzosemichinon zeigt ein sehr einfaches ESR-Spektrum, da nur 4 äquivalente Protonen zu Kopplungen beitragen. Es ergeben sich 5 Linien mit der Intensitätsverteilung 1:4:6:4:1. Das ESR-Spektrum des Radikalanions wurde erstmals von Fraenkel 1954 aufgenommen /91/.

Zur Simulation des Spektrums verwendete Parameter:

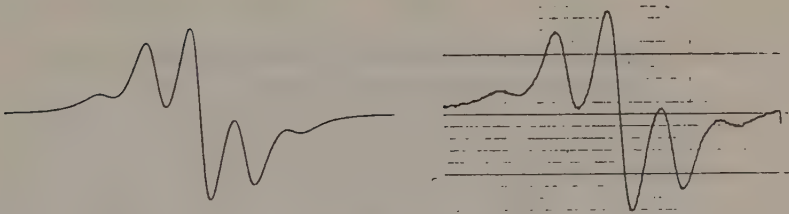
Kopplungskonstante $a_H = 0,237$ mT, Grundlinienbreite = 0,020 mT, Anzahl der berechneten Punkte: 2000.



$$k = k_{ex} \cdot c_N = 2,37 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$



$$k = k_{ex} \cdot c_N = 4,76 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$$



$$k = k_{ex} \cdot c_N = 1,60 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Abb. 8: Abhängigkeit der ESR-Linienform von k beim 1,4-Benzochinon/1,4/Benzosemichinon-System, links Spektrensimulationen, rechts experimentelle Spektren, Lösungsmittel: Ethanol

5.2.2. Das System 2,6-Dimethyl-benzochinon

Es handelt sich hier um ein Molekül mit 6 äquivalenten Methylprotonen und zwei Ringprotonen. Das ESR-Spektrum besteht somit aus 21 Linien. Zu Simulation wurden folgende Parameter verwendet /92 /:

Kerne	Spin	Kopplungskonstante [mT]
6	0,5	0,190
2	0,5	0,211

Natürliche Linienbreite: 0,010 mT

Anzahl der Punkte : 2000

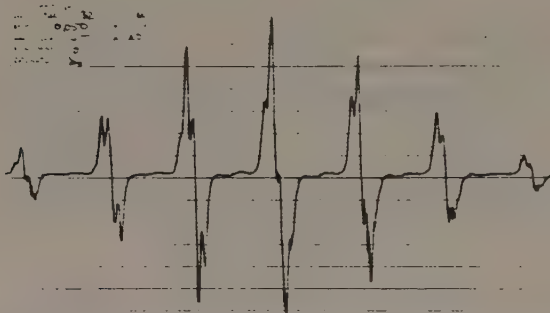


Abb.9: Experimentelles ESR-Spektrum, Lösungsmittel Ethanol, Leitsalz 0,01 M Tetrabutylammoniumbromid

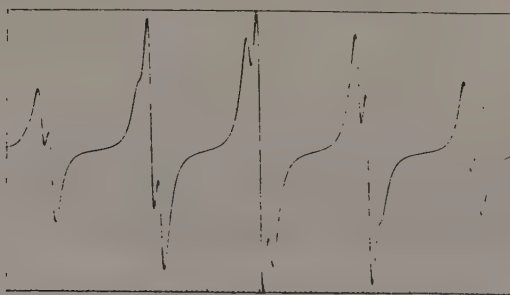


Abb.10: Simuliertes Spektrum, $k = 2,80 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, Ausschnitt $\pm 0,5 \text{ mT}$

5.2.3 Durochinon/Durosemichinon

Durochinon oder 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-Benzochinon hat 12 äquivalente Methylprotonen. Das ESR-Spektrum des Semichinons besteht aus 13 Linien mit binomischer Intensitätsverteilung. Aus Intensitätsgründen sind die äußersten Linien normalerweise nicht sichtbar. Die Kopplungskonstante in Ethanol beträgt 0,190 mT /92/. Hat man gut aufgelöste Spektren ohne Linienverbreiterungen, so wird hier auch die C^{13} -Aufspaltung sichtbar. Für die C^{13} -Kopplungskonstante in Ethanol wird angegeben: $a_1^{C^{13}} = 0,1067$ mT, $a_2^{C^{13}} = -0,0721$ mT, $a_{methyl}^{C^{13}} = \pm 0,1377$ mT / 92 /.

Zur Simulation verwendete Parameter:

12 Kerne mit Spin 0,5 und Kopplungskonstante 0,190 mT

Natürliche Linienbreite 0,0144 mT

Anzahl der Punkte 2000

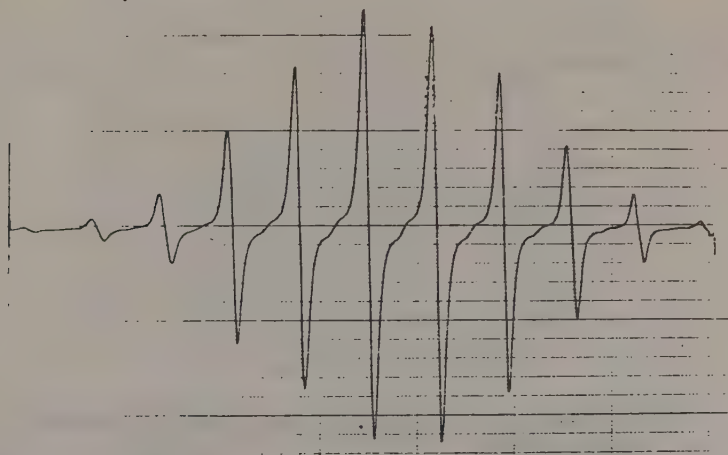


Abb. 11: ESR-Spektrum des Durochinon-Systems, Lösungsmittel Ethanol
Leitsalz: Tetrabutylammoniumbromid

5.2.4 1,4-Naphthochinon/1,4-Naphthosemichinon

1,4-Naphthochinon ist die Modellsubstanz für die Vitamine K₁ und K₃. Von den 6 Protonen sind jeweils 2 chemisch äquivalent. Das ESR-Spektrum besteht aus 27 Linien und ist einfach zu interpretieren. Für die Simulation wurden folgende Parameter verwendet / 86 /:

Kerne	Spin	Kopplungskonstante mT
2	0,5	0,332
2	0,5	0,0613
2	0,5	0,0655

Natürliche Linienbreite: 0,008 mT

Anzahl der berechneten Punkte: 2000

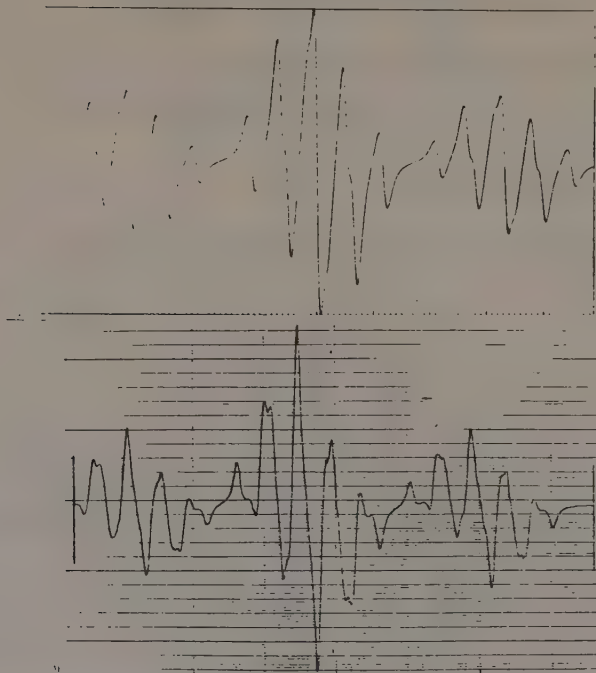


Abb. 12a,b: Simuliertes und experimentelles kinetisches ESR-Spektrum des 1,4-Naphthochinons

5.2.5 Vitamin K₃ / K₃-Semichinon

Das ESR-Spektrum des K₃-Semichinons (= 2-Methyl-1,4-Napthosemichinon, Menadion) ist schwierig zu interpretieren, weil das Molekül sehr unsymmetrisch ist. In der Literatur werden oftmals Spektren mit schlechter Auflösung angegeben, so daß die Kopplungskonstanten nicht immer richtig und eindeutig zugeordnet werden konnten / 79/.

Eine gute Übereinstimmung der hier gemachten Computersimulationen mit den experimentellen Spektren ohne kinetische Effekte ergaben die Kopplungskonstanten aus ENDOR-Messungen in Ethanol von Freed / 77,78/.

Außer den drei Methylprotonen ist keines der restlichen Wasserstoffatome zu einem anderen symmetrisch äquivalent. So hat man 6 verschiedene Kopplungskonstanten, das ESR-Spektrum besteht aus 128 Linien.

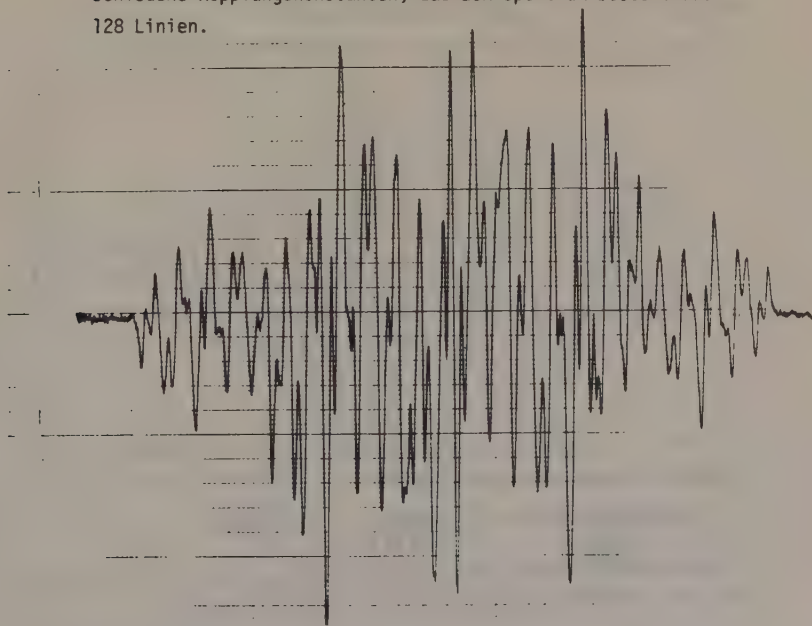


Abb. 13: ESR-Spektrum des Menadion ohne Elektronenaustausch, Lösungsmittel: Ethanol, Magnetfeldbreite $\pm 1,0$ mT, $T=293$ K.

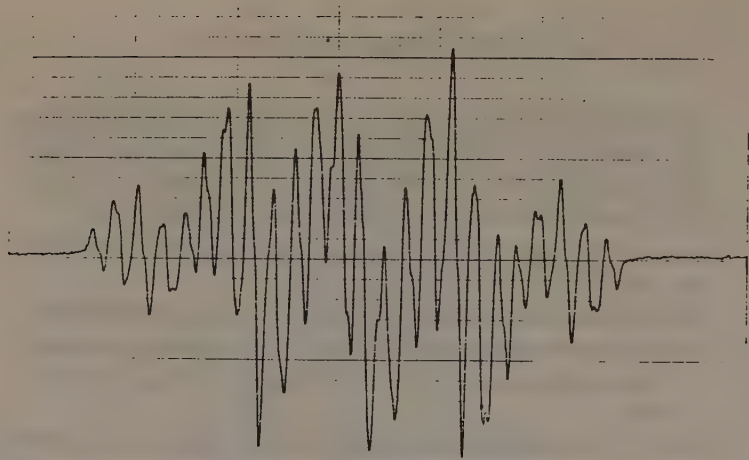
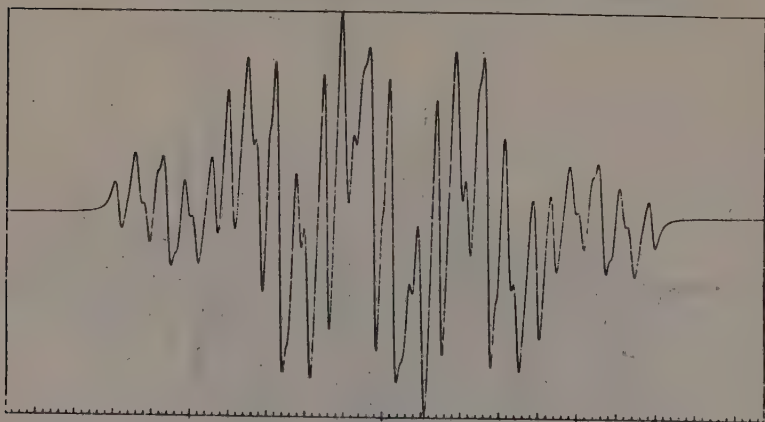


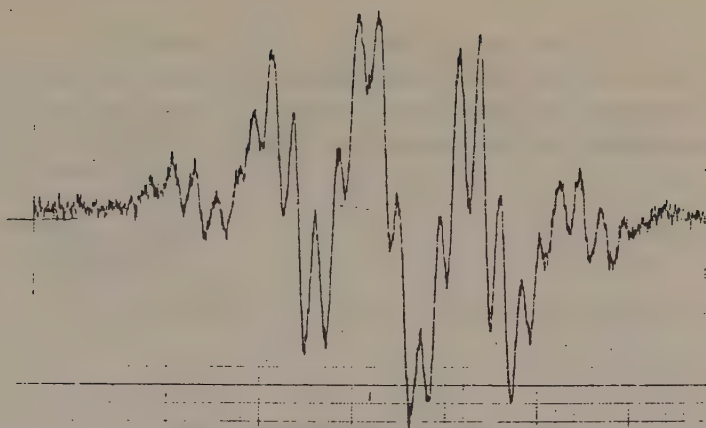
Abb. 14: Vitamin K₃, kinetisches ESR-Spektrum



Für die Simulation verwendete Parameter:

KERNE	SPIN	KOPPLINGKONSTANTE [mT]	RELAXATIONSZEIT	0.479E-008 s
3	5/2	0.281	LINIENBREITE	0.138E-001 mT
1	0/2	0.230	HOCHSTE LINIE	0.2207E03
1	0/2	0.948	ANZAHL DER LINIEN	128
1	0/2	0.078	ANZAHL DER PUNKTE	1000
1	0/2	0.056		
1	0/2	0.078		

Abb. 15: Berechnetes Spektrum mit $k=7,10 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$



ELEKTRONENAUSTAUSCH, ESR-LINIENFORM

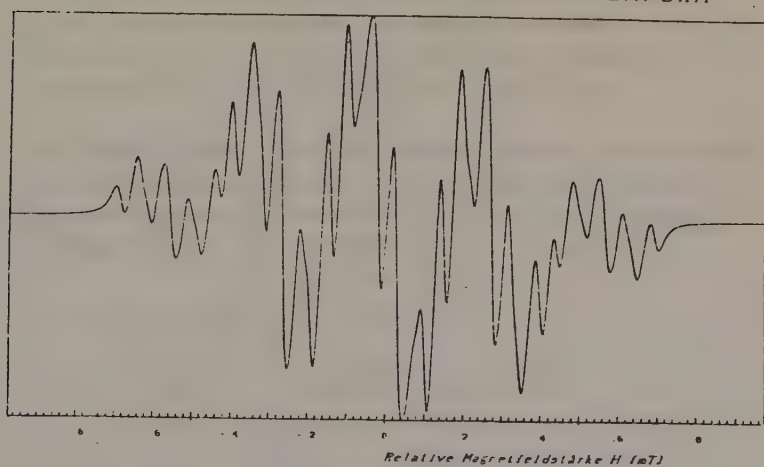
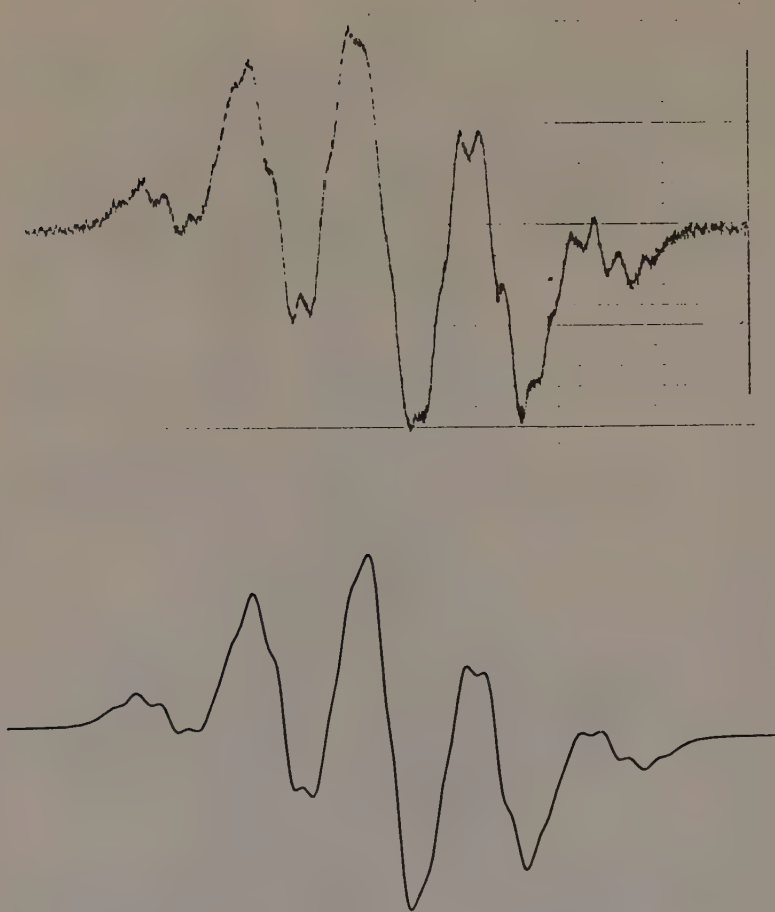


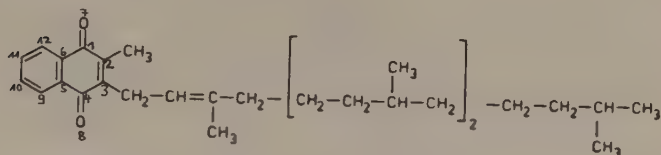
Abb. 16,17: Vitamin K₃, experimentelles und berechnetes Spektrum
 $k = 2,00 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$



Abbildungen 17,18: Vitamin K₃, gemessenes und berechnetes kinetisches ESR-Spektrum, $k = 6,40 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$

5.2.5 Vitamin K₁ / K₁-Semichinon

Die Grundlinienbreite des ESR-Spektrums dieser Verbindung ist so groß, daß auch ohne Linienverbreiterung durch kinetische Effekte nicht alle Linien voll aufgelöst werden können. Zur Spektrensimulation wurden hier wiederum Kopplungskonstanten aus ENDOR-Messungen verwendet / 77/.



Von der langen Phyttyl-Seitenkette in Position 3 tragen nur zwei Methylen-Protonen zu einer Kopplung bei. Die Kopplungskonstanten in den Positionen 9 und 12, sowie diejenigen in 10 und 11 sind nicht unterscheidbar und somit als äquivalent anzusehen. Im ESR-Spektrum treten deshalb nur 4 verschiedene H-Kopplungskonstanten auf. Die theoretische Anzahl der Linien ist 108.

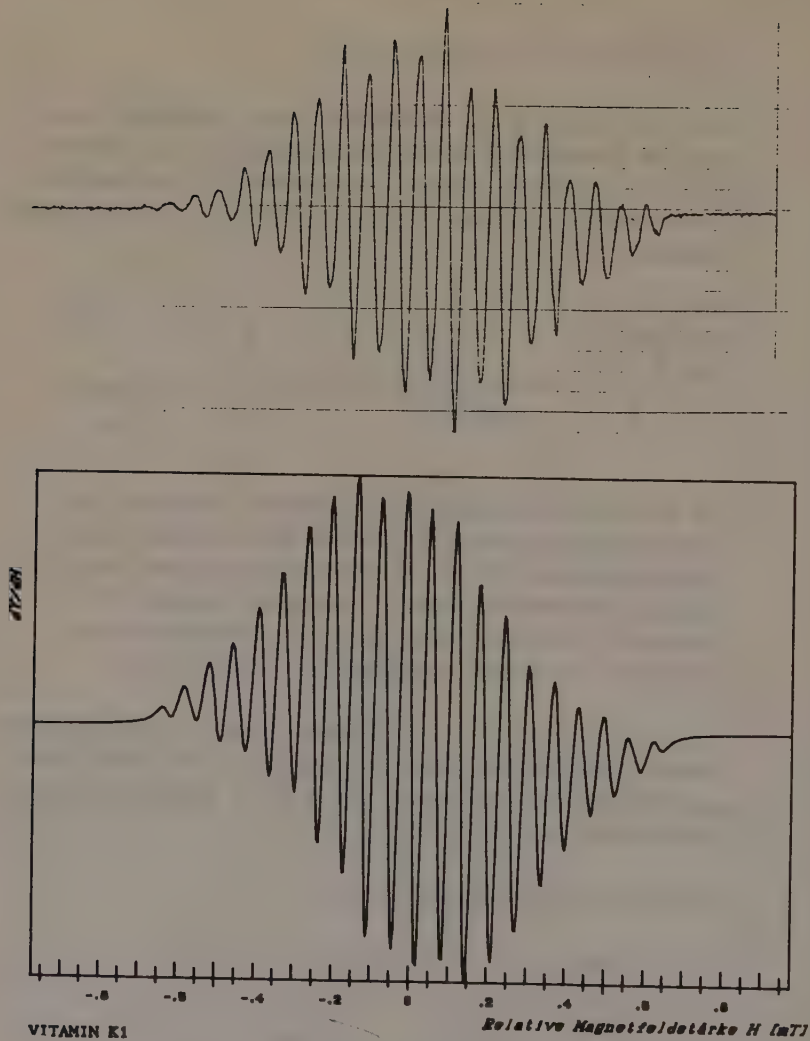
Die Intensitätsunterschiede von einzelnen Linien bei experimentellem und simuliertem Spektrum ohne Elektronenaustausch, Abb.19,20, sind auf intramolekulare Austauscheffekte durch die lange Seitenkette zurückzuführen, vgl. Abschnitt 2.3.5.

Für die Simulation verwendete Parameter:

Kerne	Spin	Kopplungskonstante [mT]
3	0,5	0,254
2	0,5	0,127
2	0,5	0,0521
2	0,5	0,070

Natürliche Linienbreite: 0,0302 mT

Anzahl der berechneten Punkte: 2000



Abbildungen 19 und 20: Experimentelles und simuliertes ESR-Spektrum des K_1 -Semichinons in Ethanol, $T = 293$ K, keine Linienverbreiterung durch Elektronenaustausch

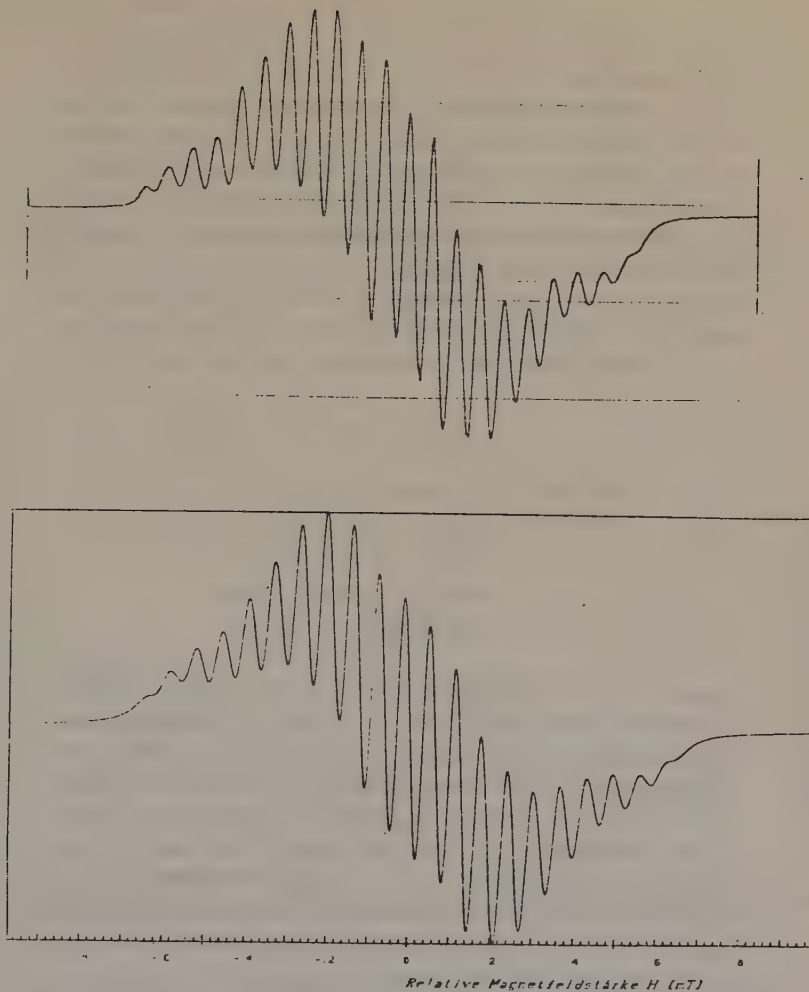


Abb. 21,22: Vitamin K₁/K₁-Semichinon-Elektronenaustausch, gemessenes und berechnetes ESR-Spektrum mit $k = 2,80 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

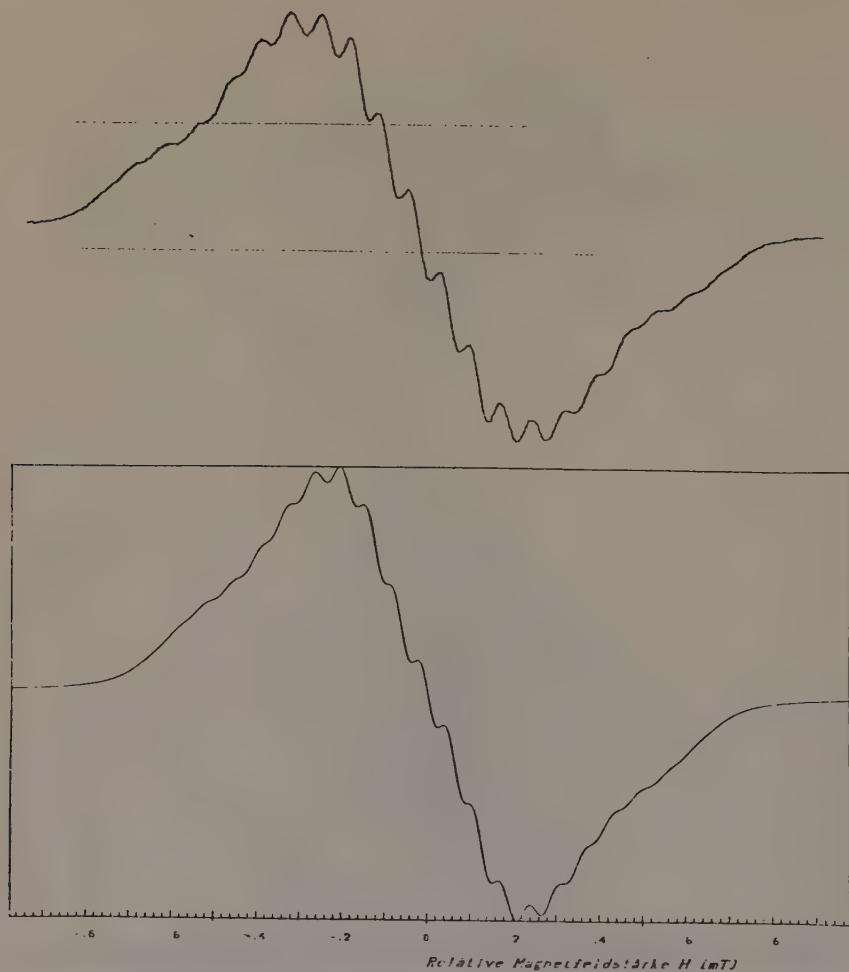


Abb. 23,24 Vitamin K₁/K₁-Semichinon Elektronenaustausch, gemessenes und berechnetes ESR-Spektrum mit $k = 8,00 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$

5.2.7 Anthrachinon/Anthrasemichinon

Das Anthrasemichinon-Radikal hat D_{2h} -Symmetrie. Deshalb sind von den acht Wasserstoffatomen jeweils 4 chemisch äquivalent. Im ESR-Spektrum treten nur zwei verschiedene Kopplungskonstanten, die sich fast genau um den Faktor 2 unterscheiden, so daß bei schlecht aufgelösten Spektren eine zufällige Entartung von Linien auftreten kann. Dies erschwert die Bestimmung der Kopplungskonstanten. So finden sich in der Literatur Kopplungskonstanten, die sich alle geringfügig unterscheiden / 92/. Diese kleinen Unterschiede haben bei dieser Substanz einen großen Einfluß auf die Gestalt des simulierten Spektrums, das theoretisch aus 25 Linien besteht.

Für die Simulation verwendete Parameter:

Kerne	Spin	Kopplungskonstante mT
4	0,5	0,100
4	0,5	0,041

Grundlinienbreite: 0,005 mT

Anzahl der berechneten Punkte: 1000

Wegen der geringen Löslichkeit des Anthrachinons in allen geeigneten Lösungsmitteln war es sehr schwierig, deutliche Linienverbreiterungseffekte zu erhalten, da in Ethanol nur eine Neutralsubstanzkonzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ M erreicht werden konnte. Die scheinbar mäßige Übereinstimmung von Simulation und Experiment, Abb.25,26, ist durch die enge Ausschnittwahl von nur $\pm 0,1$ mT zu erklären, weil sich hier geringste Fehler in den Kopplungskonstanten und Geschwindigkeitskonstanten drastisch bemerkbar machen. Eine Veränderung der Geschwindigkeitskonstante bei der Simulation, Abb. 26, um 20% bewirkt hier ein völlig anderes Aussehen des Spektrums, so daß beide Spektren doch die bestmögliche Übereinstimmung darstellen.

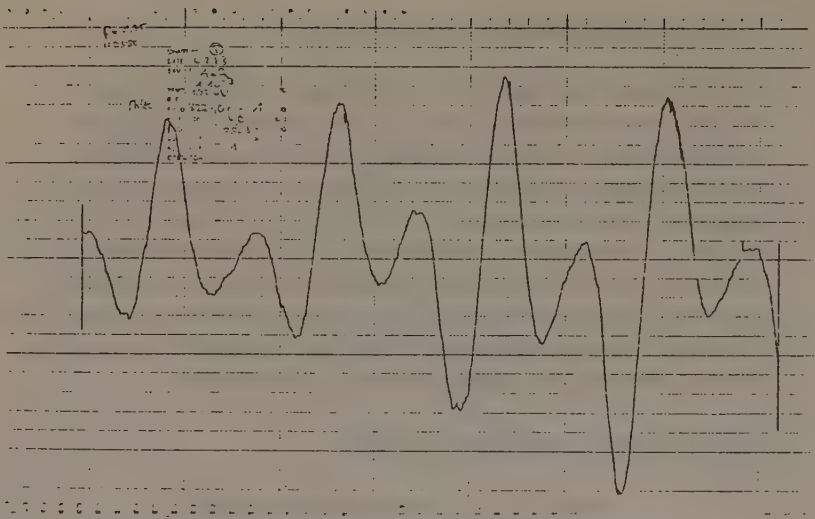


Abb 25: Elektronenaustausch Anthrachinon/Anthrasemichinon, experimentelles Spektrum in Ethanol, Ausschnitt $\pm 0,1$ mT

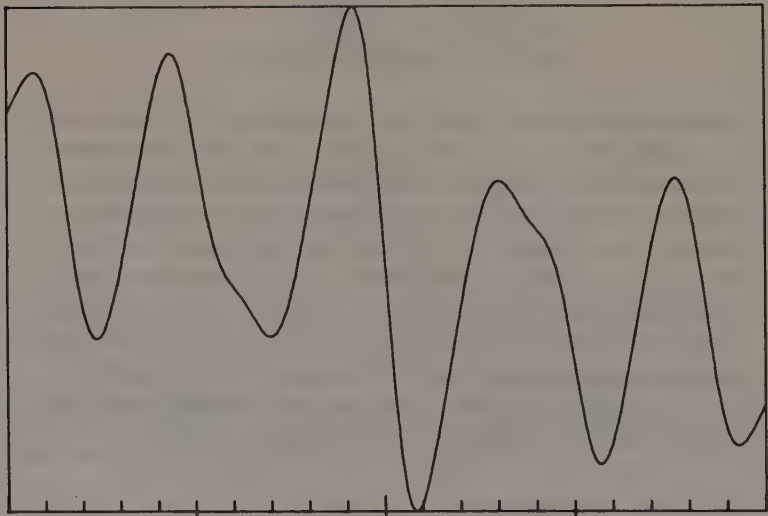


Abb 26: Elektronenaustausch Anthrachinon/Anthrasemichinon, simuliertes Spektrum, $k = 2,82 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, Ausschnitt $\pm 0,1$ mT, vgl. S. 91.

5.3. Diffusionskorrektur der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten

Die hier durch Vergleich von Experiment und Simulation kinetischer ESR-Spektren ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der Elektronenaustauschreaktionen liegen alle in der Größenordnung 10^8 bis $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Ethanol. Dies ist zwar noch deutlich unterhalb, aber schon nahe am diffusionskontrollierten Bereich. Deshalb werden die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} in die diffusionskorrigierten Werte k_{kor} umgerechnet. Das geschieht mit dem Ansatz, daß im stationären Fall Diffusion und Reaktion gleich schnell sein müssen und führt auf die Gleichung:

$$\frac{1}{k_{\text{ex}}} = \frac{1}{k_{\text{kor}}} + \frac{1}{k_{\text{diff}}} \quad (63)$$

k_{diff} ist die Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten Reaktion. Sie wird mit der Smoluchowsky-Gleichung berechnet:

$$k_{\text{diff}} = 4\pi N_L (D_1 + D_2)(a_1 + a_2) \quad (64)$$

Darin ist:

- D_i Diffusionskoeffizient des Teilchens i
- a_i Radius des Teilchens i
- N_L Loschmidt-Konstante

Zur Berechnung der Diffusionskoeffizienten dient die Einstein-Gleichung:

$$D_i = \frac{kT}{4\pi\eta a_i} \quad (65)$$

Kombiniert man Gleichungen (64) und (65), so erhält man für k_{diff} unter der Voraussetzung, daß $D_1 = D_2$, $a_1 = a_2$ ist:

$$k_{\text{diff}} = \frac{8RT}{3 \cdot \eta} \quad (66)$$

η ist die Viskosität des Lösungsmittels.

Alle experimentell gemessenen Geschwindigkeitskonstanten werden nach Gleichung (63) diffusionskorrigiert.

Tabelle 7: Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} , k_{diff} und $k_{\text{kor}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$,
Vitamin K_3/K_3 -Semichinon in Ethanol

T [K]	$k_{\text{ex}} \cdot 10^{-8}$	$k_{\text{diff}} \cdot 10^{-8}$	$k_{\text{kor}} \cdot 10^{-8}$	$\ln(k_{\text{kor}})$
253,5	7,6	20,1	11,9	20,90
263,0	9,2	27,8	13,8	21,05
303,0	20,0	66,9	28,5	21,77
313,0	28,0	83,6	42,0	22,16
323,0	39,0	102,0	63,2	22,57
347,0	65,0	152,6	113,2	23,15

k_{diff} wurde nach Gleichung (66) berechnet, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Ethanol stammt aus Tabellenwerken / 93/.

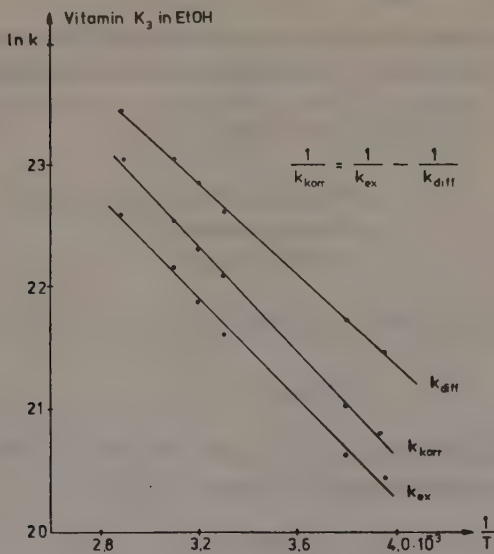


Abbildung 27: k_{ex} , k_{diff} und k_{kor} als Funktion von $1/T$ für Vitamin K_3 in Ethanol

Tabelle 8: Geschwindigkeitskonstanten k_{ex} , k_{diff} und k_{korr} [$\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$] für Vitamin K₁ in Ethanol, Berechnung von k_{diff} nach Gleichung (66)

T [K]	$k_{\text{ex}} \cdot 10^{-8}$	$k_{\text{diff}} \cdot 10^{-8}$	$k_{\text{korr}} \cdot 10^{-8}$	$\ln(k_{\text{korr}})$
294,5	2,8	54,4	2,95	19,50
303,0	4,0	67,1	4,25	19,90
323,0	6,1	102,1	6,50	20,29
341,5	11,0	150,2	11,90	20,89
348,5	14,0	154,5	15,40	21,15
353,5	16,0	176,2	17,60	21,29

Die Geschwindigkeitskonstanten sind hier deutlich kleiner, so daß die Diffusionskorrektur wenig Änderung ergibt.

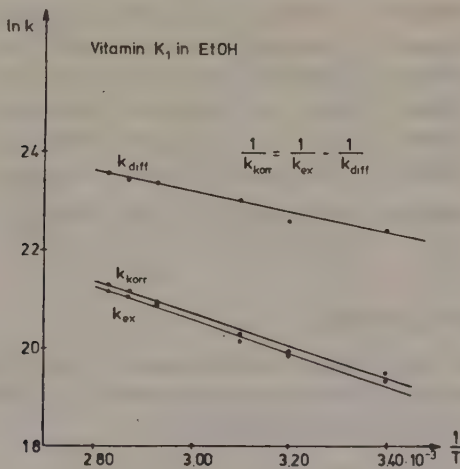


Abbildung 28: k_{ex} , k_{diff} und k_{korr} als Funktion von $1/T$ für Vitamin K₁ in Ethanol

Für alle untersuchten Substanzen wurden die aus der ESR-Linienformanalyse ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der homogenen Elektronenaustauschereaktionen k_{ex} umgerechnet in die diffusionskorrigierten Werte k_{korrr} . Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ließen sich die Aktivierungsgrößen $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ nach Eyring berechnen, vgl. Abschnitt 4.4., Gl. (57). Die Fehlerrechnung erfolgte mit dem dort erwähnten Programm THERMO. Die Ergebnisse sind in Tabelle 9 zusammengefaßt.

Tabelle 9: Geschwindigkeitskonstanten k_{korrr} bei $T = 293 \text{ K}$, Eyring-Aktivierungsenthalpien und -entropien. k_{korrr} in $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger$ in kJ/mol , $\Delta S^\ddagger$ in $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Substanz	Lösungsmittel	$k_{\text{korrr}} \cdot 10^{-8}$	$\Delta H^\ddagger$	$\Delta S^\ddagger$
1,4 BQ	Ethanol	2,85 $\pm$ 0,3	22,5 $\pm$ 0,5	- 6,0 $\pm$ 1,5
2,6 DBQ	Ethanol	3,21 $\pm$ 0,3	21,6 $\pm$ 2,5	- 8,3 $\pm$ 4,2
DQ	Ethanol	4,80 $\pm$ 0,4	15,5 $\pm$ 1,6	-25,0 $\pm$ 5,2
1,4 NQ	Ethanol	12,0 $\pm$ 1,5	16,5 $\pm$ 2,5	-21,0 $\pm$ 5,2
K3	Ethanol	31,0 $\pm$ 2,5	15,0 $\pm$ 2,0	-12,0 $\pm$ 6,0
K1	Ethanol	2,7 $\pm$ 1,5	22,9 $\pm$ 1,5	- 5,0 $\pm$ 2,0
K3	Acetonitri	26,0 $\pm$ 2,0	16,3 $\pm$ 1,8	- 9,0 $\pm$ 6,0
1,4 BQ	DMF*	5,1 $\pm$ 0,3	-	-

* DMF = N,N-Dimethylformamid.

Die Semichinone wurden elektrochemisch dargestellt, Leitsalz bei Messung in Ethanol: 0,01 M Tetrabutylammoniumbromid, in DMF und Acetonitril: 0,01 Tetraethylammoniumperchlorat.

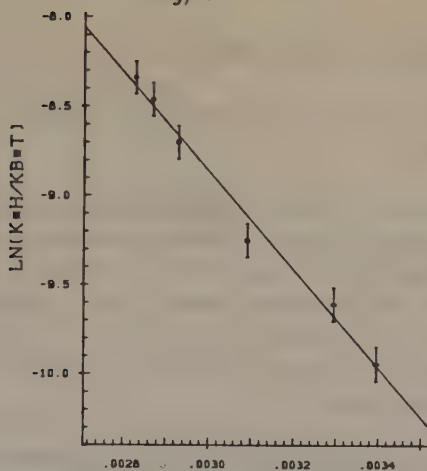


Abb. 29: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{kor}^1 für Vitamin K_1 in Ethanol, Auftragung nach Eyring

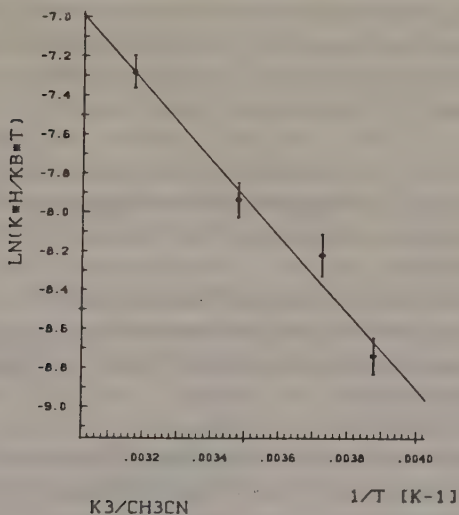


Abb. 30: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{kor}^3 für Vitamin K_3 (Menadion) in Acetonitril, Auftragung nach Eyring

6. Interpretation der Ergebnisse

6.1. Die Theorie der Elektronenübertragungsreaktionen nach R.A.Marcus

Die Marcus-Theorie erlaubt es, Geschwindigkeitskonstanten von Elektronenübertragungsreaktionen zu berechnen. Dabei können experimentell zugängliche Größen an Hand von einfachen Modellvorstellungen überprüft oder auch vorhergesagt werden / 94/. Auf Grund von Arbeiten von Gurney / 95/, Randles / 96/, Born / 97/, Libby und Gerischer /98,99/ entwickelte R.A. Marcus die Theorie ursprünglich für anorganische Redoxreaktionen.

Da bei einfachen Elektronenübertragungsreaktionen wie den hier gemessenen Elektronenaustauschreaktionen weder kovalente Bindungen gebrochen noch neu gebildet werden, sollten diese Reaktionen unmeßbar schnell und diffusionskontrolliert sein. Alle experimentellen Ergebnisse bestätigten jedoch das Gegenteil. Man erkannte, daß bei Elektronenübertragungen das Franck-Condon-Prinzip und die Solvation der Reaktionspartner eine wichtige Rolle spielen. Wesentliche Annahmen der Theorie von R.A.Marcus sind:

a) Es gilt das Franck-Condon-Prinzip. Der Elektronenübertritt erfolgt in ca. 10^{-16} s, während die Kernbewegungen ca. 10^{-13} s benötigen. Der Elektronenaustausch erfolgt isoenergetisch.

b) die für den Elektronenübertritt erforderliche Aktivierungsenergie wird durch Umlagerung von Bindungslängen und Bindungswinkeln, sowie durch Solvatomorientierung (innere und äußere Reorganisation) aufgebracht.

c) Die Potentialkurven R und P, vgl. Abb. 31, S.99, für die Reaktanten und Produkte hängen in erster Näherung quadratisch von der Reaktionskoordinate q ab.

Um einen Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante k und

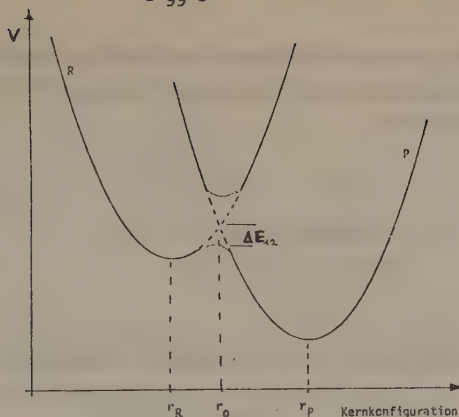


Abb. 31: Potentielle Energie V als Funktion der Kernkonfigurationen für die Reaktanden (R) und Produkte (P). In erster Näherung handelt es sich dabei um Parabeln.

der freien Aktivierungsenthalpie abzuleiten, betrachtet man die reagierenden N Teilchen und beschreibt sie durch $3N$ Koordinaten. Die potentielle Energie V wird als Funktion dieser $3N$ Koordinaten dargestellt. Das Gesamtsystem bildet somit einen $3N+1$ -dimensionalen Raum, alle möglichen Zustände bilden einen $3N$ -dimensionalen Unterraum. Jeder Kernkonfiguration, die hier einen besseren Begriff als Reaktionskoordinate darstellt [100], entspricht eine bestimmte potentielle Energie. Der Schnittpunkt der Parabeln, in dessen Nähe der eigentliche Elektronenübertritt stattfindet, bildet einen $3N-1$ -dimensionalen Unterraum. In dessen Umgebung haben beide Systeme, R und P , ähnliche Energie. Aus quantenmechanischen Gründen ist ein echter Schnittpunkt nicht möglich (non crossing rule). Es entstehen zwei neue Zustände, einer mit höherer, der andere mit niedrigerer Energie. Aus dem Abstand $2\Delta E_{12}$ läßt sich eine Übergangswahrscheinlichkeit berechnen. Der Elektronenübertritt kann nach R.A.Marcus erfolgen, wenn das System durch innere und äußere Reorganisation die nötige Aktivierungsenergie ΔG^* aufbringt. Ob das Elektron auch tunneln kann, ist nicht sicher geklärt, es gibt jedoch Hinweise darauf.

Die Geschwindigkeitskonstante für den homogenen Elektronenaustausch bei einer Außensphärenreaktion (outer-sphere-reaction) ist nach Marcus gegeben durch:

$$k = \kappa Z \exp(-\Delta G^*/(RT)) \quad (67)$$

κ ist der Transmissionskoeffizient. Für κ gilt:

$$\kappa = \frac{P_{12}}{1 + P_{12}} \quad (68)$$

P_{12} ist die Landau-Zener-Übergangswahrscheinlichkeit /116/:

$$P_{12} = 1 - \exp\left(-\frac{4 \Delta E^2}{\hbar v |S_P - S_R|}\right) \quad (69); \quad v = \sqrt{\frac{2RT}{\mu}} \quad (70)$$

S_P, S_R sind die Steigungen der Parabeln P und R im Schnittpunkt, μ ist die reduzierte Masse. Beim homogenen Elektronenaustausch gilt: $\mu = 1/2 m$.

Bei adiabatischem Reaktionsverlauf ist ΔE_n groß, die Wechselwirkung von R und P ist groß und damit auch die Übergangswahrscheinlichkeit. Man hat in diesem Fall eine hohe Produktausbeute, $\kappa \approx 1$. Bei nichtadiabatischen Verlauf ist $\kappa \ll 1$ und es entstehen wenig Produkte. Ist die Resonanzenergie $2\Delta E = 2$ bis 3,5 kJ/mol, so ist das genügend groß für einen nichtadiabatischen Übergang. Bei den hier untersuchten Reaktionen kann κ gleich 1 gesetzt werden.

Z in Gl.(67) ist der Stoßfaktor, welcher schwierig zu bestimmen ist. Marcus, Hush und Sutin verwenden für Z den Wert $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /101/. Auch für organische Systeme führt $Z = 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ zu besseren Ergebnissen als $Z = 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ /102/. Für homogene Reaktionen kann Z mit der gaskinetischen Gleichung für den Stoßfaktor harter Kugeln abgeschätzt werden /103/:

$$Z = d^2 N_L \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu}} \quad (71)$$

μ ist die reduzierte Masse, hier ist $\mu = 1/2 m$, d ist der doppelte Mole-

külradius. Betrachtet man die Moleküle als Sphären, so läßt sich der Molekülradius a aus Molvolumen und Dichte berechnen:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho N_L}} \quad (72)$$

Es bedeuten:

- M Molmasse
- N_L Loschmidt-Konstante
- ρ Dichte im festen Zustand

Für die freie Aktivierungsenergie ΔG^* wurde von Marcus aus dem Schnittpunkt der beiden Parabeln in Abb. 31, S.99, folgender Zusammenhang abgeleitet:

$$\Delta G^* = w^R + \frac{(\lambda + \Delta G^{\circ'})^2}{4\lambda} \quad (73)$$

$$\text{mit } \Delta G^{\circ'} = \Delta G^{\circ} + w^P - w^R \quad (74)$$

ΔG° ist die freie Standardenthalpie der Reaktion. w^P und w^R sind die Arbeitsterme, die beim Nähern bzw. Entfernen der Reaktanden und Produkte auftreten:

$$w^{R(P)} = \frac{z_1 z_2 e_o^2}{4\pi\epsilon_o r} \quad (75)$$

z_1 und z_2 sind die Ladungen der Reaktionspartner, r ist der Reaktionsabstand. Im homogenen Austauschfall ist $w^R = w^P$ und die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G^{\circ} = 0$. Somit ist auch $\Delta G^{\circ'} = 0$. Damit folgt aus (73):

$$\Delta G^* = w^R + \frac{\lambda}{4} \quad (76)$$

Bei einer Reaktion zwischen einem geladenen und einem ungeladenen Teilchen ist der Arbeitsterm w^R vernachlässigbar klein /104/.

Die Reorganisationsenergie setzt sich nach Marcus zusammen aus der inneren, λ_i , und äußeren Reorganisation, λ_o :

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o \quad (77)$$

6.1.1. Die innere Reorganisationsenergie λ_i

Als Modell verwendet man den harmonischen Oszillator. Die innere Reorganisationsenergie ist durch die Schwingungsterme von Reaktanden (R) und Produkten (P) gegeben:

$$\lambda_i = \sum \frac{f_j^R \cdot f_j^P}{f_j^R + f_j^P} \cdot (\Delta q_j)^2 \quad (78)$$

f_j^R und f_j^P sind die Kraftkonstanten der j-ten Schwingung von Reaktand, bzw. Produkt, Δq_j ist der Unterschied der Bindungslänge von Reaktand und Produkt. Die Summation in Gl. (78) erfolgt über alle Normalkoordinaten j, die sich während der Reaktion ändern. Schwierig zu erhalten sind die Kraftkonstanten. Man kann sie durch Normalschwingungsanalyse aus IR-Spektren bestimmen. Dies ist jedoch nur bei sehr einfachen Molekülen ein brauchbarer Weg.

Eine andere Möglichkeit für die Bestimmung der Kraftkonstanten sind MO-Berechnungen. Aus den daraus erhältlichen Bindungsordnungen lassen sich Bindungslängen und daraus Kraftkonstanten bestimmen.

Für den Zusammenhang zwischen der Änderung der Bindungsordnung p zwischen den Kohlenstoffatomen r und s und der Änderung der C-C-Bindungslänge Δq_{CC} geben Coulson und Golebiewsky /105/ folgende Gleichung an:

$$\Delta q_{CC} = 0,18 (p_{rs} - p_{rs}^*) \quad (79)$$

p_{rs} und p_{rs}^* sind die π -Bindungsordnungen von Neutralsubstanz und Radikal. Für die Bindungsordnung und die Bindungslänge der C-O-Bindung besteht nach W.Gordy /106/ der Zusammenhang:

$$(p_{rs} + 1) = a q^{-2} + b \quad (80)$$

Wird q in Å eingesetzt, so sind die Konstanten $a=5,75$ und $b=-1,85$

für die C-O-Schwingung. Aus Gleichung (80) läßt sich somit die Änderung der Bindungslänge aus der Änderung der Bindungsordnung p für Radikal und Neutralsubstanz berechnen. Die Bindungsordnungen p_{rs} werden aus Hückel-MO-Berechnungen, Tabellen 4-6, S.76/77, erhalten.

Die Kraftkonstanten f_j lassen sich nach W.Gordy /107/ ebenfalls als Funktion der Bindungsordnung, bzw. der Bindungsordnung und der Bindungslänge darstellen. Für die C-C-Schwingung gilt:

$$f_j(\text{C-C}) = 547 (p_{rs} + 1) - 207 \quad [\text{Nm}] \quad (81)$$

Für die C-O-Schwingung gilt:

$$f_j(\text{C-O}) = 167(p_{rs} + 1) \frac{x_C x_O}{\Delta q_{CO}^2} + 30 \quad [\text{Nm}] \quad (82)$$

x_C und x_O sind die Elektronegativitäten von Kohlenstoff und Sauerstoff, Gordy verwendet die Werte $x_C=2,55$, $x_O=3,55$.

Aus den Gleichungen (78) bis (82) lassen sich unter Verwendung von Hückel-MO-Daten die inneren Reorganisationsenergien λ_i berechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 zusammengefaßt.

Tabelle 10: Die inneren Reorganisationsenergien λ_i

Substanz	λ_i [kJ/mol]
1,4 BQ	12,5
2,6 DBQ	14,4
DQ	12,7
1,4 NQ	9,4
K3	9,5
K1	9,0
AQ	7,4

6.1.2. Die äußere Reorganisationsenergie λ_0

Für Außensphärenreaktionen ist λ_0 durch die Reorganisation der Solvathülle gegeben. Ein Ansatz zur Berechnung von Solvatationsenergien findet sich bei Born / 97/. Marcus leitete für sphärische Reaktanden mit den Radien a_1 und a_2 für die äußere Reorganisationsenergie den Zusammenhang ab:

$$\lambda_0 = \frac{(ne_0)^2}{4\pi \cdot \epsilon_0} \left(\frac{1}{2a_1} + \frac{1}{2a_2} - \frac{1}{r} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (83)$$

Darin bedeuten:

- r Reaktionsabstand
- a_1, a_2 Radien der Reaktanden, bei Komplexen einschließlich der Koordinationshülle
- (ne_0) Ladung, die beim Redoxprozess ausgetauscht wird
- ϵ statische Dielektrizitätskonstante des Mediums
- n Brechzahl des Mediums

Für Homogenreaktionen gilt in erster Näherung: $r=a_1+a_2$, handelt es sich um eine Austauschreaktion zwischen gleichen Molekülen, so ist $a_1=a_2=a$ und es ergibt sich für λ_0 :

$$\lambda_0 = \frac{(ne_0)^2}{4\pi \epsilon_0} \left(\frac{1}{2a} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon} \right) \quad (84)$$

Wird a aus dem Molvolumen und der Dichte nach Gleichung (72) berechnet, so kann λ_0 ebenfalls leicht bestimmt werden.

Bei dieser Art von Berechnung von λ_0 müssen eine ganze Reihe von Vernachlässigungen gemacht werden. Nicht berücksichtigt wird:

- a) Solvation des Neutralmoleküls aufgrund von Dipol-Dipol-, Dipol-Quadrupol- und Quadrupol-Quadrupol-Wechselwirkungen.
- b) Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Teilchen, wie H-Brückenbindung oder Donor-Akzeptor-Wechselwirkung, obwohl diese einen erheblichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit haben können / 108/.

c) Wechselwirkung Ion-Gegenion und Ionenpaarbildung. Deshalb wurde als Leitsalz Tetraalkylammoniumsalz mit großvolumigen Kationen verwendet.

d) Die organischen Moleküle und Radikalanionen sind keine Kugeln. Es gibt Versuche, andere Solvatationsmodelle zu entwickeln. So verwendete Peover /109/ für Nitroverbindungen und Pluschke /110/ für p-Phenylendiamine Mehrsphärenmodelle, die die experimentellen Ergebnisse bei heterogenen Austauschreaktionen an der Elektrode besser erklären können. Dagagen fand Grampp /111/, daß bei homogenen Elektronenübertragungen an p-Phenylendiaminen Mehrsphärenmodelle keine zufriedenstellende Interpretation liefern.

Für die Chinonverbindungen in der vorliegenden Arbeit wird λ_0 sowohl nach dem sphärischen Modell, als auch nach einem Ellipsoidenmodell berechnet, welches eine bessere Erklärung für experimentelle Ergebnisse bietet.

7.2. Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach der Theorie von R.A.Marcus

Nach Marcus ist die Geschwindigkeitskonstante des homogenen Elektronenaustausches unter Vernachlässigung der Arbeitsterme, für $K = 1$, unter Berücksichtigung von Gl.(76) und (77), gegeben durch:

$$k = Z \cdot \exp\left(-\frac{\lambda}{4RT}\right) \quad (85)$$

Z wird mit Hilfe der kinetischen Gastheorie, Gl. (71) berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 11 und 12, S. 106, zusammengefaßt.

Tabelle 11: Radien a, Molmassen M, Dichten und Frequenzfaktoren Z, nach Gl. (71), bei T=293K für die untersuchten Chinonverbindungen / 93/.

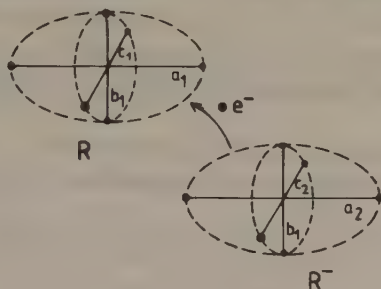
Substanz	a [10^{-12}m]	M [g mol^{-1}]	[g cm^{-3}]	Z [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]
1,4 BQ	319	108,1	1,318	$2,63 \cdot 10^{11}$
2,6- DBQ	372	136,16	1,0479	$3,19 \cdot 10^{11}$
Durochinon	480	164,21	--	$4,83 \cdot 10^{11}$
1,4 NQ	500	158,16	--	$3,70 \cdot 10^{11}$
K3	530	172,20	--	$5,10 \cdot 10^{11}$
K1	570	450,71	0,967	$4,11 \cdot 10^{11}$
AQ	386	208,23	1,438	$2,80 \cdot 10^{11}$

Tabelle 12: Reorganisationsenergien und die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten für spärlich angenommene Moleküle in Ethanol bei T = 293 K

Substanz	λ_0 [kJ/mol]	$(\lambda_i + \lambda_0)/4$ [kJ/mol]	k_{ber} [$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$]
1,4 BQ	109,0	30,37	$1,01 \cdot 10^6$
2,6- DBQ	93,5	26,98	$4,94 \cdot 10^6$
Durochinon	72,5	21,31	$7,67 \cdot 10^7$
1,4 NQ	69,6	19,76	$1,11 \cdot 10^8$
K3	66,9	19,10	$2,00 \cdot 10^8$
K1	61,0	17,50	$3,12 \cdot 10^8$
AQ	90,1	24,37	$1,27 \cdot 10^7$

6.2.2. Berechnung der äußeren Reorganisationsenergie nach dem Ellipsoidenmodell

Die Moleküle werden hier nicht als einfache Kugeln betrachtet, sondern als räumliche Ellipsoide mit den drei Halbachsen a, b und c :



Die Berechnung des Rauminhaltes dieser Ellipsoide erfolgt mit elliptischen Integralen erster Ordnung $F(\varphi, \alpha)$ an Hand von Tabellenwerken /114/ mit folgender Substitution:

$$\alpha = \arcsin(q) \quad (86)$$

$$q = \sqrt{\frac{a^2 - b^2}{a^2 - c^2}} \quad (87)$$

$$\varphi = \arcsin(p) \quad (88)$$

$$p = \sqrt{\frac{a^2 - c^2}{a^2}} \quad (89)$$

Ein mittlerer Molekülradius läßt sich definieren:

$$\frac{1}{\bar{r}} = \frac{F(\varphi, \alpha)}{\sqrt{a^2 - c^2}} \quad (90)$$

Mit Hilfe des so gewonnenen $\bar{r}$ werden die Frequenzfaktoren nach Gl. (71) und λ_0 nach Gl. (83) berechnet. Ein Problem dabei ist die Festlegung der Halbachsen a, b und c , da die Chinone auch keine besonders guten Ellipsen darstellen. Dabei wurde so verfahren: Die Halbachse a wird durch die beiden Sauerstoffatome gelegt, b senkrecht dazu

durch den Mittelpunkt des C_6 -Ringes in die Ringebene, c ist die halbe Dicke des π -Systems.

a und b werden aus C-C- und C-O-Bindungsabständen aus kristallographischen Daten ermittelt, zu denen noch die Wirkungssphären für -H und CH_3 hinzugezählt werden. Die halbe Dicke eines π -Systems ist 152 pm /112/. Die kristallographischen Daten für die Chinone finden sich in /113/, mit Ausnahme des Vitamin K_1 , bei dem eine derartige Berechnung ohnehin problematisch erscheint.

Tabelle 13: Halbachsen a, b, c , mittlere Molekularadien $\bar{r}$ und Frequenzfaktoren Z , berechnet nach dem Ellipsoidenmodell, $T = 293$ K.

Substanz	a [pm]	b [pm]	c [pm]	$\bar{r}$ [pm]	Z [$M^{-1} s^{-1}$]
1,4 BQ	270	245	152	220	$1,246 \cdot 10^{11}$
2,6- DBQ	270	293	152	240	$1,32 \cdot 10^{11}$
Durochinon	270	335	152	253	$1,34 \cdot 10^{11}$
1,4 NQ	270	415	152	258	$1,41 \cdot 10^{11}$
K3	270	420	152	273	$1,52 \cdot 10^{11}$
K1	--	--	--	--	--
AQ	270	495	152	304	$1,71 \cdot 10^{11}$

Aus der Berechnung der mittleren Molekularadien $\bar{r}$ mit dem Ellipsoidenmodell ergeben sich für die äußeren Reorganisationsenergien λ_0 in Ethanol die Werte in Tabelle 14. Bei der Berechnung der Geschwindigkeitskonstante k nach Gleichung (85) ist die Festlegung des Reaktionsabstandes ein großes Problem. Setzt man als Reaktionsabstand den doppelten mittleren Molekularradius $2\bar{r}$ ein, so erhält man zu kleine Geschwindigkeitskonstanten, während die zweifache kleine Halbachse $2c$ viel zu große Werte ergibt. Der wirkliche Reaktionsabstand sollte also

zwischen beiden Extrema liegen. Als Reaktionsabstand r für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach Gl. (85) wurde somit ein Mittelwert aus den beiden Extremwerten verwendet: $r = (2\bar{r} + 2c)/2 = \bar{r} + c$. Dieser Reaktionsabstand liefert die beste Korrelation mit den experimentellen Ergebnissen.

Tabelle 14: Reorganisationsenergien, Geschwindigkeitskonstanten k_{ber} in Ethanol, die Berechnung von λ_0 erfolgte mit $r = \bar{r} + c$ nach Gl. (83), $T = 293 \text{ K}$.

Substanz	$\lambda_0 [\text{kJ/mol}]$	$(\lambda_1 + \lambda_0)/4 [\text{kJ/mol}]$	$k_{\text{ber}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$
1,4 BQ	63,80	19,10	$5,00 \cdot 10^7$
2,6 - DBQ	55,55	17,50	$1,00 \cdot 10^8$
Durochinon	51,56	16,10	$1,80 \cdot 10^8$
1,4 NQ	49,90	14,80	$3,20 \cdot 10^8$
K3	45,80	13,80	$5,40 \cdot 10^8$
K1	---	---	---
AQ	38,11	11,40	$1,60 \cdot 10^9$

Tabelle 15: Reorganisationsenergien und Geschwindigkeitskonstanten in Acetonitril, Berechnung wie in Tabelle 13, hier unterscheidet sich nur der Lösungsmittelterm $(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon})$ in Gl. (83), $T = 293 \text{ K}$.

Substanz	$\lambda_0 [\text{kJ/mol}]$	$(\lambda_1 + \lambda_0)/4 [\text{kJ/mol}]$	$k_{\text{ber}} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$
1,4 BQ	67,85	20,10	$3,3 \cdot 10^7$
2,6- DBQ	59,0	18,40	$7,0 \cdot 10^7$
Durochinon	54,4	16,77	$1,4 \cdot 10^8$
1,4 NQ	52,6	15,50	$2,4 \cdot 10^8$
K3	47,9	14,40	$4,2 \cdot 10^8$
K1	--	--	--
AQ	40,20	11,90	$1,3 \cdot 10^9$

Tabelle 16 : Reorganisationsenergien und Geschwindigkeitskonstanten in N,N-Dimethylformamid, Berechnung wie in Tab.13 und 14, T=293 K

Substanz	λ_0 [kJ/mol]	$(\lambda_1 + \lambda_0)/4$ [kJ/mol]	$k_{\text{ber}} [\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}]$
1,4 BQ	59,40	18,00	$7,80 \cdot 10^7$
2,6- DBQ	51,64	16,50	$1,50 \cdot 10^8$
Durochinon	47,50	15,10	$2,80 \cdot 10^8$
1,4 NQ	46,10	13,90	$4,70 \cdot 10^8$
K3	41,90	12,90	$7,80 \cdot 10^8$
K1	--	--	--
AQ	35,10	10,62	$2,20 \cdot 10^9$

6.3. Berechnung der Marcusschen Aktivierungsgrößen aus experimentellen Daten

Die experimentell ermittelten Aktivierungsgrößen $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ stimmen nicht mit den Marcus-Parametern ΔH^* und ΔS^* überein. Es besteht der Zusammenhang:

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^* - RT \cdot \ln \left(\frac{c^\ddagger \cdot h \cdot Z}{k \cdot T} \right) \quad (91)$$

$$\Delta S^\ddagger = \Delta S^* - R \cdot \ln \left(\frac{c^\ddagger \cdot h \cdot Z}{k \cdot T} \right) \quad (92)$$

$$\Delta H^\ddagger = \Delta H - \frac{1}{2} RT \quad (93)$$

Will man nun die Größen $\Delta G^\ddagger$ und ΔG^* direkt vergleichen, so ist eine Umrechnung erforderlich. Zur Bestimmung von ΔG^* aus experimentellen Daten kombiniert man die Gleichungen (91),(92),(93) mit der Eyring-Gleichung (57), S.67. Unter Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit des Frequenzfaktors Z, Gl. (71), $Z = A\sqrt{T}$, ergibt das:

$$\ln \left(\frac{k}{c^\ddagger A \sqrt{T}} \right) = - \frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R} \quad (94)$$

oder:

$$\ln \left(\frac{k}{\sqrt{T}} \right) = - \frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{R} + \ln(c^*A) \quad (95)$$

c^* ist die Konzentrationseinheit, in der die Quasigleichgewichtskonstante K gegeben ist, A ergibt sich aus Gl.(71).

Bei einer Auftragung von $\ln(\frac{k}{\sqrt{T}})$ gegen $\frac{1}{T}$ kann ΔH^* aus der Steigung und ΔS^* aus dem Achsenabschnitt gewonnen werden. Daraus lassen sich nach der Beziehung $\Delta G^* = \lambda/4$ die "experimentellen" Marcusschen Reorganisationsenergien λ berechnen.

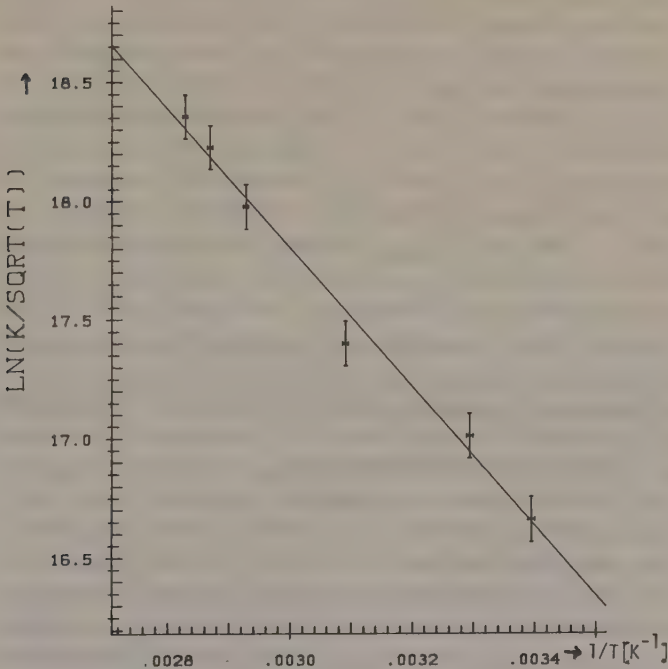


Abb.32: Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k_{korr} bei Vitamin K_1 , Auftragung nach Gl. (95) zur Bestimmung der "experimentellen" Marcusschen Aktivierungsgrößen.

6.4. Vergleich der experimentellen Ergebnissen mit den nach Marcus berechneten Parametern

Tabelle 17: Aktivierungsgrößen ΔG_{exp}^* , ermittelt aus experimentellen Daten nach Gl. (95), sowie die nach Marcus berechneten,

G_{ellip}^* (nach dem Ellipsoidenmodell), $\Delta G_{\text{sphär}}^*$ (nach dem Sphärenmodell) in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$

Lösungsmittel: Ethanol, $T=293 \text{ K}$,

Substanz	ΔG_{exp}^*	$\Delta G_{\text{ellip}}^*$	$\Delta G_{\text{sphär}}^*$
1,4 BQ	22,0	19,0	20,4
2,6-DBQ	20,2	17,5	27,0
DQ	19,0	16,1	21,31
1,4 NQ	18,5	14,8	19,8
K3	16,4	13,8	19,1
K1	26,4	--	17,5
AQ	--	11,4	24,4

Tabelle 18: Vergleich der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten k_{korr} mit den nach Marcus berechneten, k_{ellip} (Ellipsoidenmodell), $k_{\text{sphär}}$ (Sphärenmodell). Geschwindigkeitskonstanten in $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$, $T = 293 \text{ K}$.

Substanz	Lösungsmittel	k_{korr}	k_{ellip}	$k_{\text{sphär}}$
1,4 BQ	Ethanol	$2,9 \cdot 10^8$	$5,0 \cdot 10^7$	$1,0 \cdot 10^6$
2,6-DBQ	Ethanol	$3,2 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^8$	$4,9 \cdot 10^6$
DQ	Ethanol	$4,8 \cdot 10^8$	$1,8 \cdot 10^8$	$7,7 \cdot 10^7$
1,4 NQ	Ethanol	$1,2 \cdot 10^9$	$1,8 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$
K3	Ethanol	$3,1 \cdot 10^9$	$5,4 \cdot 10^8$	$2,0 \cdot 10^8$
K1	Ethanol	$2,7 \cdot 10^8$	--	$3,1 \cdot 10^8$
AQ	Ethanol	$4,0 \cdot 10^9$	$1,6 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^7$
1,4 BQ	DMF	$5,1 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^7$	--
K3	Acetonitril	$2,0 \cdot 10^9$	$4,2 \cdot 10^8$	--

Aus den in dieser Arbeit erhaltenen experimentellen Ergebnissen geht hervor, daß durchaus eine Korrelation mit den nach Marcus berechneten Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsgrößen des homogenen Elektronenaustausches zwischen den untersuchten Chinonen und Semichinonen möglich ist.

Was die Geschwindigkeitskonstanten betrifft, so liefert die Berechnung nach dem sphärischen Modell im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen viel zu kleine Werte, vgl. Tabelle 18. Das liegt daran, daß die Berechnung des Radius eines sphärisch angenommenen Moleküls aus Molvolumen und Dichte im festen Zustand sicher eine sehr grobe Näherung darstellt. Extrembeispiel dafür ist Anthrachinon, für das diese genäherte Berechnung einen dem 1,4-Benzochinon vergleichbaren Molekülradius liefert. Die experimentell gefundene Geschwindigkeitskonstante, $k_{\text{kor}} = 4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ weicht von der nach dem Sphärenmodell berechneten, $k_{\text{sphär}} = 1,27 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sehr stark. Auch für das 1,4-Benzochinon liefert das Sphärenmodell eine falsche Geschwindigkeitskonstante, nämlich $k_{\text{sphär}} = 1,01 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, im Vergleich zur experimentell gefundenen, $k_{\text{kor}} = 2,90 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Innerhalb der anderen Substanzen ist zumindest eine grobe tendenzielle Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment feststellbar.

Eine weitaus bessere Möglichkeit zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten des homogenen Elektronenaustausches im Marcusschen Sinne bietet ein Molekülmodell, dem nicht einfache Sphären, sondern räumliche Ellipsoide zugrunde liegen. Hier ist jedoch problematisch, die drei Halbachsen eines räumlichen Ellipsoides aus experimentellen Molekülparametern festzulegen, denn die zweikernigen Chinone stellen keine besonders guten Ellipsen dar. Die geometrischen Parameter werden aus kristallographischen Daten ermittelt, was innerhalb eines Näherungsmodells gerechtfertigt erscheint. Es ist zu bemerken, daß das Ellipsoidenmodell hier die bestmögliche Näherung liefert. Die auf diese Art berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind zwar im Vergleich zu den experimentellen Werten immer noch zu klein, aber es wird die Tendenz innerhalb der untersuchten Substanzklasse der Chinone

richtig wiedergegeben. Das bedeutet, daß im Sinne von Marcus die Elektronenübertragung bei kleinen Molekülen langsamer erfolgen sollte als bei größeren. Zwar können durch Veränderung des Reaktionsabstandes in Gleichung (83) die berechneten Geschwindigkeitskonstanten noch besser mit den gemessenen in Übereinstimmung gebracht werden. Doch erscheint dies willkürlich und ohne physikalische Aussagekraft.

Eine große Ausnahme bei den ganzen Überlegungen bildet hier das Vitamin K₁, das eine lange C₂₀-Seitenkette besitzt. Nach der Marcus-Theorie sollte man hier die größte Geschwindigkeitskonstante von allen untersuchten Chinonverbindungen finden. Alle experimentellen Messungen sprechen jedoch dagegen. Von den zweikernigen Chinonen, den Derivaten des 1,4-Naphthochinons, reagiert Vitamin K₁ mit Abstand am langsamsten, vergleichbar mit 1,4-Benzoquinon. Ein Entropieeffekt kann ausgeschlossen werden, da die experimentell gefundene Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger$ keineswegs aus der Reihe der anderen untersuchten Substanzen fällt. $\Delta S^\ddagger$ ist hier eher weniger negativ, so daß der Übergangszustand keine höhere Ordnung vorweisen sollte (vgl. Tabelle 9, Seite 96). Möglicherweise ist an der eigentlichen Elektronenübertragung nur das zweikernige Naphthochinongerüst beteiligt. Dieses übt also wirksame Stöße aus, während die lange Phytol-Seitenkette eine sterische Hinderung bewirkt. Das würde die niedrige Geschwindigkeitskonstante $k_{\text{kor}} = 2,7 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ im Vergleich zu Vitamin K₃, mit $k_{\text{kor}} = 3,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, erklären. Dagegen ist bei der heterogenen Elektronenübertragung an der Elektrode kein wesentlicher Unterschied zwischen Vitamin K₁ und K₃ feststellbar /115/. Auch das ist ein Hinweis darauf, daß nur der "Kopf" des Moleküls an der Elektronenübertragung beteiligt ist, weil sich beim heterogenen Austausch die Moleküle mit dem Naphthochinongerüst zur Elektrode hin ausrichten können und so eine für die Reaktion günstige Stellung einnehmen. Für den homogenen Elektronenaustausch bei langkettigen Molekülen wie Vitamin-E-Chinon von Vitamin K₁ findet auch R.N.Adams /78/ deut-

lich langsamere Reaktionsgeschwindigkeiten, obwohl diese Messungen in N,N-Dimethylformamid wegen prinzipieller Auswertefehler sehr mit Skepsis zu betrachten sind.

Für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante der diffusionskontrollierten Reaktion, k_{diff} , nach Gleichung (66) wurde die Viskosität des reinen Lösungsmittels verwendet. Da jedoch Vitamin K_1 eine hochviskose Flüssigkeit ist, wurde der Einfluß auf die Viskosität des Gesamtsystems Lösungsmittel + Leitsalz + Substanz nachgeprüft. Dabei stellte sich heraus, daß eine 0,01-molare Lösung von Vitamin K_1 in Ethanol nur eine um 2% höhere Viskosität als reines Ethanol hat. Der dadurch gemachte Fehler in der diffusionskorrigierten Geschwindigkeitskonstante für den Elektronenaustausch bei Vitamin K_1 beträgt nur 0,24% und ist vernachlässigbar. Somit kann die auffallend niedrige Geschwindigkeitskonstante k_{kor} bei Vitamin K_1 nicht durch Viskositätseinflüsse erklärt werden.

Erstmalig konnte in der vorliegenden Arbeit die Temperaturabhängigkeit des Elektronenaustausches bei einer Reihe von Chinonverbindungen gemessen werden. Mit Hilfe von Gleichung (95), Seite 111, ließen sich sogenannte "experimentelle Aktivierungsgrößen" bestimmen, die sich direkt mit den Voraussagen der Marcus-Theorie vergleichen lassen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 17, Seite 112, zusammengefaßt. Auch hier wird die Tendenz in der Reihe der Chinone von der Theorie richtig wiedergegeben. Beim Vitamin K_1 wurde auf eine Berechnung der Marcusparameter nach dem Ellipsoidenmodell verzichtet, weil das nach dem vorher Gesagten überhaupt keine Übereinstimmung mit dem Experiment ergibt. Für Anthrachinon konnte aus Gründen der Löslichkeit eine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante nicht ermittelt werden.

Die Lösungsmittelabhängigkeit wurde in der vorliegenden Arbeit nicht explizit nachgeprüft. Doch für Vitamin K_3 in Ethanol wurde mit $k_{\text{kor}} = 3,1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 293 K ein größerer Wert gefunden als für Acetonitril. Hier ist $k_{\text{kor}} = 2,0 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Dies stimmt mit der von Marcus vorhergesagten Tendenz überein, Tabellen 14 und 15. Jedoch finden sich in der Literatur gegenteilige Messungen. Für den Elektronenaustausch von 1,4-Benzochinon ermittelte Fujinaga/47/ $k_{\text{ex}} = 1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in Acetonitril und $k_{\text{ex}} = 5,4 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in DMF. Nach Tabelle 15 und 16 widerspricht das den von Marcus vorhergesagten Werten, wo die Reaktionsgeschwindigkeit in DMF größer sein sollte als in Acetonitril.

7. Zusammenfassung

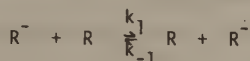
Es wurden die verschiedenen klassischen und quantenmechanischen Methoden zur Berechnung von kinetischen ESR-Spektren aufgezeigt. Zur ESR-Linienformanalyse für die Untersuchung von Elektronenaustauschreaktionen von organischen Radikationen mit ihren entsprechenden Neutralsubstanzen eignen sich im Wesentlichen drei Verfahren:

- a) Modifizierung der Blochschen Gleichungen
- b) Berechnung in Liouville-Darstellung der Quantenmechanik ("Direkte Methode")
- c) Berechnung des Spektrums nach J.R.Norris

Methode a) erfordert ein simultanes Lösen von linearen Gleichungen für jede Linie und für jeden Punkt auf der Magnetfeldskala des Spektrums und führt bei komplizierten Spektren leicht zur Unübersichtlichkeit. Wesentlich besser zu programmieren sind die Methoden b) und c), die auch in dem hier entwickelten Computerprogramm angewandt werden. Die "Direkte Methode" (b) ist besonders schnell, was die Rechenzeit betrifft. Sie ist jedoch wegen der notwendigen Matrixdiagonalisierungen nur auf Spektren mit weniger als 50 Linien mit vertretbarem Aufwand an Speicherplatz anwendbar. Mit diesem Verfahren können jedoch auch andere kinetische Probleme gelöst werden. Berechnet man das Spektrum nach J.R.Norris, so entfallen Matrixdiagonalisierungen und es können komplizierte Spektren (bis 1000 Linien) berechnet werden. Typische Rechenzeiten an der CYBER 173 sind 0,5 bis 10 min pro Spektrum, je nach Anzahl der Linien und Anzahl der zu berechnenden Punkte. Das entwickelte Rechenprogramm erlaubt die Simulation von kinetischen ESR-Spektren, die durch Elektronenaustausch beeinflusst werden. Zur graphischen Darstellung des Spektrums auf dem Bildschirm oder mit einem Plotter, wurde ein ausführliches Zeichenprogramm geschrieben.

Erstmalig wurden durch eine vollständige Linienformanalyse von ESR-

Spektren die Geschwindigkeitskonstanten des homogenen Elektronenaustausches bei einer Reihe von Chinonverbindungen mit sehr komplizierten ESR-Spektren wie Vitamin K₁ und K₃ bestimmt:



$R^{\cdot-}$ = Radikalanion, R = Neutralsubstanz. Bei diesen komplizierten Spektren mit einer Linienzahl von teilweise mehr als 100 ist eine Auswertung im "langsamen Austauschgrenzfall" durch Ausmessen von Einzellinienbreiten wegen vieler Überlappungen nicht gerechtfertigt und führt zu falschen Ergebnissen, so daß hier nur die Computersimulation in Frage kommt. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, wurden die Radikale elektrochemisch unter kontinuierlicher Strömung dargestellt. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten liegen im Bereich 10^8 bis $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und sind deutlich (Benzochinone und Vitamin K₁) bis knapp (Vitamin K₃, Anthrachinon) unterhalb des diffusionskontrollierten Bereiches. Die Eyringschen Aktivierungsgrößen $\Delta H^\ddagger$ und $\Delta S^\ddagger$ wurden aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Die Aktivierungsenthalpien liegen zwischen 15,0 und 22,9 kJ·mol⁻¹, die Aktivierungsentropien sind leicht negativ, was auf einen höheren Ordnungsgrad des Übergangszustandes hinweist.

Die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsgrößen wurden mit den aus der Elektronenübertragungstheorie von R.A.Marcus theoretisch berechneten verglichen. Danach hat die Reorganisation der Solvathülle einen entscheidenden Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante. Zur theoretischen Berechnung wurden zwei Molekülmodelle verwendet. Das Spärenmodell liefert deutlich zu große Reorganisationsenergien, während sich mit dem Ellipsoidenmodell experimentelle Ergebnisse durchaus erklären lassen.

8. Anhang

Tabelle 19: Verwendete Substanzen

Substanz	Herkunft	Reinigung
1,4-Benzochinon	EGA-Chemie, purum	Sublimation, 2x
2,6 Dimethylbenzochinon	EGA-Chemie, purum	Sublimation, 2x
Durochinon	EGA-Chemie, puriss.	--
1,4-Naphthochinon	Fluka-Chemie, techn.	Wasserdampfdestillation, dann Subl.
Vitamin K ₃	Merck, 97-99%	Sublimation
Vitamin K ₁	Merck, 99%	--
Anthrachinon	Fluka, purum	Sublimation

Alle Sublimationen unter Ölpumpenvakuum.

Tabelle 20:

Lösungsmittel	Herkunft und Vorbehandlung	Trocknung über Molekularsieb
Ethanol	Merck, p.a., 99,99%	400 pm
Acetonitril	Merck, p.a., (0,2% H ₂ O)	300 pm
N,N-Dimethylformamid	Roth, purum, Trocknung über K ₂ CO ₃ und Destillation	400 pm

Die Befreiung der Lösungsmittel von Sauerstoff erfolgte durch 1/2-stündiges Durchleiten von nachgereinigtem Stickstoff.

Tabelle 21 :

Leitsalz	Herkunft	Reinigung
Tetraethylammonium-perchlorat	Fa. Fluka, purum	Umkristallisieren aus Methanol
Tetrabutylammonium-bromid	Fa. Fluka, purissimum	--

Trocknung erfolgte über K₂CO₃.

Literaturverzeichnis

- 1) R.L.Ward und S.I.Weissman, J.Amer.Chem.Soc. 79,2086(1957).
- 2) L.H.Piette und W.D.Anderson, J.Chem.Phys. 30,899(1959).
- 3) K.Suga, S.Ishikawa und S.Aoyagui, Bull.Soc.Chem.Jap. 46,808(1973).
- 4) C.S.Johnson Jr. und J.B.Holz, J.Chem.Phys. 50.4420(1969).
- 5) W.G.Williams, Molecular Physics 16,1,69(1969).
- 6) D.Meisel und R.W.Fessenden, J.Amer.Chem.Soc. 98,7505(1976).
- 7) G.Dryhurst,K.M.Kadish,F.Scheller und R.Renneberg, "Biological Electrochemistry", Academic Press, New York, 1982.
- 8) J.E.Wertz und J.R.Bolton, "Electron Spin Resonance, Elementary Theory and Practical Applications", McGraw-Hill, New York 1972.
- 9) C.E.Klopfenstein,Department of Chemistry, University of Oregon, Eugene,Oregon 97403.
- 10) E.W.Stone und A.H.Maki, J.Chem.Phys.39,1635(1963).
- 11) J.S.Hyde und A.H.Maki, J.Chem.Phys.40, 3117(1964).
- 12) P.D.Buckley,K.W.Jolley und D.N.Pinder, "Progress in NMR-Spectroscopy",Vol.10,1,S.1-26, Pergamon Press, London 1975.
- 13) C.P.Slichter,"Principles of Magnetic Resonance",Harper and Row, New York, 1963.
- 14) N.M.Atherton,"Electron Spin Resonance",S.275, Wiley and Sons, London 1973.
- 15) H.S.Gutowsky,D.W.McCall und C.P.Slichter, J.Chem.Phys.21, 279(1953).
- 16) L.H.Piette und W.Anderson, J.Chem.Phys.30,899(1959).
M.T.Jones, J.Chem.Phys.38,2892(1963).
- 17) A.Weissberger,"Techniques of Chemistry",Vol.6,S.623, Wiley and Sons, New York 1974.
- 18) R.F.Adams und N.M.Atherton, Chem.Phys.Lett. 1,351(1967).

- 19) Quantum Chemical Program Exchange, Program Nr. 206, Bloomington, Indiana.
- 20) W.T.Dixon und R.Norman, J.Chem.Soc.4850(1964).
- 21) R.Pritchett, Mol.Phys.12,481(1967).
- 22) N.M.Atherton und A.E.Goggins, Trans.Faraday Soc.61,1399(1965).
- 23) J.dos Santos-Veiga und A.F.Neiva Correia, Mol.Phys.9,395 (1965).
- 24) E.deBoer und E.L. Mackor, J.Amer.Chem.Soc. 86,1513(1964).
- 25) F.Gerson und R.N.Adams, Helv.Chim.Acta 48, 1539(1965).
- 26) J.M.Gross und M.C.R.Symons, Mol.Phys. 9, 287 (1965).
- 27) J.R.Bolton und A.Carrington, Mol.Phys. 5,161(1962).
- 28) S.I.Weissman, J.Amer.Chem.Soc.80,6462(1958).
- 29) J.E.Harriman und A.H.Maki, J.Chem.Phys. 39,778(1963).
- 30) M.B.Hocking und S.M.Mattar, J.Magn.Reson. 47,187(1982).
- 31) R.C.Tolman,"The Principles of Statistical Mechanics", Oxford University Press, 1938.
U.Fano, Rev.Mod.Phys. 29, 74(1957).
D. Ter Haar, Reports Progr.Phys. 24, 304(1961).
- 32) G.Binsch und D.A.Kleier, J.Magn.Reson.3,146(1970).
- 33) J.Heinzer, Mol. Phys.22,167(1971).
- 34) C.N.Banwell und H.Primas, Mol.Phys.6,225(1963).
- 35) J.M.Gilles, "Etude des transformations internes moléculaires par la resonance magnétique nucléaire de haute résolution, thèse, université libre de Bruxelles, S.22, 1969.
- 36) G.Binsch, J.Amer.Chem.Soc. 91,1304(1969).
- 37) J.I.Kaplan, J.Chem.Phys.28,278(1958).
J.I.Kaplan, J.Chem.Phys.29,462(1958).
S.Alexander, J.Chem.Phys. 37,967(1962).
S.Alexander, J.Chem.Phys. 37,974(1962).
- 38) G.Binsch, Mol.Phys.15,469(1968).

- 39) H.H.Limbach, J.Magn.Reson.36,287(1979).
- 40) J.R.Norris Jr., Chem.Phys.Lett. 1,333(1967).
- 41) S.Alexander, J.Chem. Phys.37,974(1962).
- 42) Control Data Corporation, FORTRAN Version 5 Reference Manual, Sunnyvale,Calif., 1979.
- 43) J.Dohrmann, private Mitteilung.
- 44) G.Binsch und D.A.Kleier,"Computation of Complex Exchange-Broadened N.M.R.-Spectra", Quantum Chemistry Program Exchange, Program 140, Bloomington,Indiana,1969.
- 45) F.Wolf und J.Schönhut, "Mitteilungsblatt des Regionalen Rechenzentrums Erlangen", 1980.
- 46) T.Kitagawa, T.Layloff und R.N.Adams, Anal.Chem.36,925.
- 47) R.N.Adams, J.Electroanal.Chem.8,151(1964).
T.Nagaoka,S.Okazaki,T.Itoh und T.Fujinaga, J.Electroanal. Chem.127,289(1981).
- 48) R.D.Allendoerfer, G.A.Martincheck und S.Bruckenstein, Anal. Chem. 47,890(1975).
- 49) L.G.Stoodley, J.Electron.Control 14,531(1963).
- 50) H.Erhard, Dissertation, Erlangen, 1975.
- 51) K.Möbius, Zt.Angew.Phys. 27,534(1964).
- 52) JEOL-ESR-Spektrometer, Gebrauchsanleitung.
- 53) B.Kastening, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 83,495(1979).
- 54) W.J.Albery,B.A.Coles und A.M.Couper, J.Electroanal.Chem. 65,901(1975).
- 55) W.J.Albery,A.T.Chadwick,B.A.Coles und N.A.Hampson, J.Electroanal.Chem.75,229(1977).
- 56) W.J.Albery und R.G.Compton, J.C.S.Faraday I 76,1391(1980).
- 57) C.P.Poole Jr.,"Electron Spin Resonance, Comprehensive Treatise on Experimental Techniques", Wiley and Sons, New York 1967.

- 58) Landolt-Börnstein, "Magnetische Eigenschaften freier Radikale", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1980.
- 59) G.Malinowsky Jr., W.H.Bruning und R.G.Griffin, J.Amer. Chem.Soc. 92, 9(1970).
- 60) G.Grampp und C.A.Schiller, Anal.Chem. 53, 560(1981).
- 61) J.Heinzer, Dissertation ETH Nr.4255, Zürich 1968.
- 62) J.Heinzer, "Least Squares Fitting of Isotropic Multiline E.S.R. Spectra," Quantum Chemistry Program Exchange, Nr.197, Bloomington, Indiana.
- 63) H.P.Künzi, C.A.Tzschach und C.A.Zehnder, "Numerische Methoden der mathematischen Optimierung," B.G.Teubner, Stuttgart, 1966.
- 64) J.R.Reeder, G.M.Odell, R.E.Sioda und W.S.Koski, J.Mol. Spec. 20, 141(1966).
- 65) vgl. 59)
- 66) A.A.Frost und R.G.Pearson, "Kinetik homogener chemischer Reaktionen," Verlag Chemie, Weinheim, 1964.
- 67) H.Eyring, J.Chem.Phys. 3, 107(1935).
- 68) T.Duerst, D.S.Stephenson und M.Feigl, "Programm THERMO", Univers. München, 1981.
- 69) W.Deming, "Statistical Adjustment of Data", Wiley and Sons, New York, 1943.
- 70) R.A.Morton, "Biochemistry of Quinones", Academic Press New York, 1965.
- 71) C.Martius, in "Blood Clotting Enzymology", Academic Press New York, 1967.
- 72) J.Stenflo und J.W.Suttie, Annu.Rev.Biochem. 46, 157(1977).
- 73) F.L.Crane, in "Biological Oxidations", p.533, Wiley(Interscience) New York, 1968.
- 74) P.Karrer und H.Fritzsche, Helv.Chim.Acta 21, 1234(1938)
- 75) W.H.Seibrell und R.S.Harris, "The Vitamins", Vol.5, Chapter 16. Academic Press, New York, 1972.
- 76) Hartmut B. Stegmann, K.Stolze, H.U.Bergler, K.Scheffler, Tetrahedron Lett. 41, 4057(1981).

- 77) M.R.Das,H.D.Connor,D.S.Leniart and J.H.Freed, J.Amer.Chem.Soc. 92,2258(1970).
- 78) J.M.Fritsch,S.V.Tatwawadi,R.N.Adams, J.Phys.Chem. 71,338(1967).
- 79) M.Adams, M.S.Blois,Jr. and R.H.Sands,J.Chem.Phys. 28,774(1958).
- 80) E.W.Stone und A.H.Maki,J.Chem.Phys.36,1944(1962).
- 81) H.M.McConnell und D.B.Chesnut,J.Chem.Phys. 28,107(1958).
- 82) H.M.McConnell,J.Chem.Phys.24,764(1956).
- 83) A.D.McLachlan, Mol.Phys. 2,271(1959).
- 84) A.D.McLachlan, Mol.Phys. 4, 49(1961).
- 85) E.Heilbronner und H.Bock, "Das HMO-Modell und seine Anwendung", Verlag Chemie,Weinheim,1968.
- 86) J.Gendell,J.H.Freed und G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys.37,2832(1962)
- 87) P.D.Sullivan und J.R.Bolton,J.Amer.Chem.Soc.90,5366(1968)
- 88) C.A.Claxton und D.McWilliams, Trans.Faraday Soc. 64,2593(1968)
- 89) G.Stiegler, Zulassungsarbeit, Erlangen 1979.
- 90) M.R.Das und G.K.Fraenkel, J.Chem.Phys. 42,1350(1965).
- 91) B.Venkataraman und G.K.Fraenkel,J.Amer.Chem.Soc. 77,2707(1955).
- 92) Landoldt-Börnstein,"Magnetische Eigenschaften freier Radikale", Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, 1980.
- 93) R.C.Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Boca Raton, Florida, 1980.
- 94) R.A.Marcus,J.Chem.Phys. 24,966 (1956).
R.A.Marcus,J.Phys.Chem. 67,853 (1963).
R.A.Marcus,J.Chem.Phys. 43,679 (1965).
R.A.Marcus,Ann.Rev.Phys.Chem. 15,155 (1964).
R.A.Marcus,Electrochimica Acta 13,995 (1968).
R.A.Marcus in "Special Topics in Electrochemistry", Ed.P.A. Rock, Elsevier, Amsterdam 1977, S.161. ;
R.a.Marcus in"Dahlem Conference on the Nature of Seawater", Ed.E.D.Goldberg, 1975, S.475.
R.A.Marcus in"Dahlem Conference: Light-Induced Charge Separation in Biology and Chemistry", Ed.H.Gerischer un J.J.Katz, Berlin 1978, S.15.

- 95) R.W.Gurney, Proc.Roy.Soc. London A134,137(1931).
- 96) J.E.B. Randles, Trans.Faraday Soc. 48,828(1952).
J.E.B. Randles und K.W.Somerton, Trans.Faraday Soc.48,937(1952).
- 97) M.Born, Z.Phys. 45,1(1920).
- 98) W.F.Libby, J.Phys.Chem. 56,863(1952).
- 99) H.Gerischer, Z.Elektrochem. 54,362(1950).
H.Gerischer, Z.Phys.Chem.N.F. 26,223,325(1960).
- 100) N.A. Lewis, J.Chem.Educ. 57,478(1980).
- 101) N.S. Hush, Electrochim.Acta 13,1005(1968).
- 102) K.Suga und S.Aoyagui,Bull.Chem.Soc.Jap. 46,755(1973).
- 103) M.J. Weaver, J.Phys.Chem. 84,568(1980).
- 104) J.M.Hale in "Reactions of Molecules at Electrodes", Ed.N.S.Hush,
Wiley(Interscience), London 1971, S.229.
- 105) C.A.Coulson und A.Golebiewsky, Proc.Phys.Soc.(London) 78,1310(1961).
- 106) W.Gordy, J.Chem.Phys. 15,305(1947).
- 107) W.Gordy, J.Chem.Phys. 14,305(1946).
- 108) M.J. Powers und T.J. Meyer, J.Amer.Chem. Soc. 102,1289(1980).
- 109) M.E. Peover und J.S.Powell, J.Electroanal.Chem. 20,427 (169).
- 110) P.Pluschke, Dissertation, Erlangen 1981.
- 111) G.Grampp, Dissertation, Erlangen 1981.
- 112) E.Heilbronner und H.Bock,"Das HMO-Modell und seine Anwendung",
Band 2, Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- 113) J.Trotter, Acta Cryst. 13,86(1960).
W.Grant und J.C.Speak, Acta Cryst. 15,292(1962).
P.J.Gaultier und C.Hauw,Acta Cryst. 18,179(1965).
A.Prakash, Acta Cryst. 22,439(1967).
- 114) Jahnke, Emde und Lösch,"Tabellen höherer Funktionen", B.G.
Teubner Verlag, Stuttgart, 1960.
- 115) C.Rüssel, Dissertation in Vorbereitung.
- 116) B.S.Brunschwig, J.Logan, M.D.Newton und N.Sutin, J.Amer.Chem.
Soc. 102,5798(1980).


```

- 126 -
      1,NA,NXTX1)
    IF(NPL2)CALL ESPL2(NSTEP,STEP,Y,FMIN,FMAX,NNORRI,VK,TEXT,NL
    1,NA)
    IF(NPL3)CALL ESPL3(NSTEP,STEP,Y,FMIN,FMAX,NNORRI,VK,TEXT,NL
    1,NA)
    IF(NC.EQ.1) GO TO 1000
    CONTINUE
    II=II+1
    IF(F(II).GT.1.E-6) H=F(II)
    GOTO 1001
  1002 CONTINUE
    STOP
  END
  SUBROUTINE ESPL1(NSTEP,XS,Y,FMIN,FMAX,NNORRI,VK,TEXT,NL,NA,NXTX1)
    REAL LENGTH,Y(3000)
    LOGICAL NNORRI,NTX1
    INTEGER TEXT(8)
    COMMON/FSR2/NU(7),S(7),A(7,15)
    COMMON/FSR3/ B(100,100),W,P,N,TZ,T2
    COMMON/FSR6/LENGTH,HEIGHT
    COMPLEX B
    XL=LENGTH+.6
    XR=.3
    YL=HEIGHT+.15..
    YR=.10
    XD=-.05*HEIGHT
    XD=(LENGTH/XD)*.7
    YR=.7*YD
    CALL N0B4CS
    CALL HIGHTE(XL,YL)
    CALL DISUBF(XR,YR,LENGTH,HEIGHT)
    Y(1)=YR
    CALL MINMAX(Y,NSTEP,YMIN,YMAX)
    CALL YBOUND(YMIN,FMAX)
    CALL YBOUND(YMIN,YMAX)
    CALL DRMAX
    CALL HIFERM
    CALL MOVET(FMIN,Y(1))
    XT=FMIN
    CALL SETLAP(1,.6)
    DO 1 I=2,NSTEP
      XT=XT+XS
    1 CALL DRAW(T,XT,Y(I))
    CALL SETLAP(0,.3)
    CALL OLDFMT
    CALL MOVE(.5*XL,YR-.2*YD)
    CALL SETCHP(1,.0,.1,.6*YH,0.)
    CALL SETTOU(12,0)
    CALL SETCUR(.4)
    CALL PLTEXT("RELATIVE >M<AGNETFELDSTAS<"*RE <>H [<MG>*T]"*,4
    1)
    CALL MOVE(XR-.1,YR*.7*HEIGHT)
    CALL SETTAN(1,57)
    CALL PLTEXT("<O><Y/<O><H"&*,13)
    CALL MOVE(.5*XL-.20,*XD,YR*HEIGHT+.1)
    CALL SETCHP(1.2,.2,1.,XD,0.)
    CALL SETTOU(0,1)
    CALL PLTEXT("ELEKTROMAGNETISCHES FELD")
    IF(.NOT.NNORRI)CALL PLTEXT("EN*",2)
    CALL MOVE(XR,YR-.4*YD)
    CALL SETCHP(1,.0,.1.,YH,0.)
    CALL PLTEXT(TEXT,30)
    CALL SETTOU(8,0)
    CALL MOVET(1,1)
  END

```

```

CALL DRWAX
CALL HTRAM
CALL MOVET(PMIN,Y(1))
XT=FMIN
CALL SETPLN(1,-6)
DO 1 I=2,NSTEP
  XT=XI+XS
1 CALL DRWAT(XT,Y(1))
  CALL SETPLN(0,-3)
  CALL OLDFMT
  CALL MOVE(.5*XL,YR-2,*YD)
  CALL SETCHP(1,0.,1.,.6*YH,0.)
  CALL SETTO(12,0)
  CALL SETCUR(.4)
  CALL PLTEXT("RELATIVE 4*ME<AGNETFELDSTAS<="RKE 6*H [6<ME>T]",48
1)
  CALL MOVE(XR-5,YR+7.)
  CALL SETAN(1.57)
  CALL PLTEXT("6<DE>Y/6<DE>H",13)
  CALL MOVE(.5*XL-24,.5*YH,YR+11.)
  CALL SETCHP(1,2.,2.1,YH,0.)
  CALL SETTO(0,1)
  CALL PLTEXT("ELEKTROGENAUSTAUSCH, ESR-LINIENFORM",35)
  IF(.NOT.MORRIS)CALL PLTEXT("EN",2)
  CALL SETCUR,XR-4,*YD)
  CALL SETCHP(1,2.,2,YH,0.)
  CALL PLTEXT(TEXT,30)
  CALL SETTO(8,0)
  YHR=.25
  CALL MOVE(XR+50,*YHH,YR-4,*YD)
  CALL SETCHP(1,0.,1.,.8*YH,0.)
  CALL SETPEN(1)
  CALL PLTEXT("6<R=K6 EX6+*C6 6>N6+=",22)
  CALL PLNUMB(.8*YH,0.,VR,-3)
  CALL PLTEXT(" S6 -1",6)
  YU=YACT(DU)-YD
  CALL MOVE(XR,YU)
  CALL SETPEN(0)
  CALL SETTO(12,0)
  YHR=.25
  CALL SETCHP(1,0.,1.,YHH,0.)
  CALL PLTEXT("KERNE SPIN KOPPLUNGSKONSTANTE [6<ME>T]",43)
  IF(NU(1).LE.9)CALL MOVED(YHH,0.)
  CALL PLNUMB(YHH,0.,S(1),1)
  CALL MOVED(8,*YHH,0.)
  CALL MOVED(9,*YHH,0.)
  CALL PLNUMB(YHH,0.,A(1),1,3)
  CALL MOVE(XR+50,*YHH,YACT(DU)-1.4*YHH)
  CALL PLTEXT("LINIENBREITE",25)
  CALL PLNUMB(YHH,0.,W,-3)
  CALL PLTEXT("6<ME>T",8)
  CALL MOVE(XR+50,*YHH,YACT(DU)-1.4*YHH)
  CALL PLTEXT("HOECHSTE LINIE",25)
  CALL PLNUMB(YHH,0.,HL,-4)
  CALL MOVE(XR+50,*YHH,YACT(DU)-1.4*YHH)
  CALL PLTEXT("ANZAHL DER LINIEN",25)
  CALL PLNUMB(YHH,0.,FLOAT(NL),-1)
  CALL MOVE(XR+50,*YHH,YACT(DU)-1.4*YHH)
  CALL PLTEXT("ANZAHL DER PUNKTE",25)
  CALL PLNUMB(YHH,0.,FLOAT(NSTEP),-1)
  CALL PLOTCL
100 RETURN
END
SUBROUTINE ESPL2(NSTEP,XS,Y,PMIN,FMAX,MORRI,VR,TEXT,NL,NA)
  COMMON/ESR2/NU(7),S(7),A(7),J5)
  COMMON/ESR3/ B(100,100),M,P,N,ZT,T2
  COMPLEX B
  XL=29.73
  XR=3.
  YL=21.07
  YR=6.
  YD=.05*10.
  YH=.7*YD
  CALL HTRAM(XL,YL)
  CALL HTRAM(XR,YR)
  CALL HTRAM(XL,ZT,10.)
  CALL HTRAM(XR,ZT,10.)
  CALL MINMAX(Y,NSTEP,YMIN,YMAX)
  CALL XROUND(YMIN,YMAX)
  CALL YROUND(YMIN,YMAX)
  CALL SETCHA(1,0.,1.2,.15,0.)

```

```

CALL PLNUMB(YHH,0.,FLOAT(NL),-1)
CALL MOVE(XR+50.*YHH,YACT(OU)-1.4*YHH)
CALL PLTEXT("ANZAHL DER PUNKTE",25)
CALL PLNUMB(YHH,0.,FLOAT(NSTEP),-1)
CALL PLPLOTCL
RETURN
END
SUBROUTINE ESPL3(NSTEP,XS,Y,FMIN,FMAX,MNORRI,VK,TEXT,NL,NA)
REAL LENGTH,Y(3000)
LOGICAL MNORRI
INTEGER TEXT(8)
COMMON/ESR2/NU(7),S(7),A(7,15)
COMMON/ESR3/B(100,100),W,P,N,TZ,T2
COMMON/ESR6/LENGTH,HEIGHT
COMPLEX Z,B,H
C
XL=21.07
YL=23.73
XR=3.
YR=16.87
XD=-.3
YD=-.2
YH=.2
CALL NO64CS
CALL HIUFMT(XL,YL)
CALL HISUBF(XR,YR,15.,10.)
Y(1)=Y(2)
CALL MINMAX(Y,NSTEP,YMIN,YMAX)
CALL XBOUND(FMIN,FMAX)
CALL YBOUND(YMIN,YMAX)
CALL SETCHA(1.,0.,1.,15.,0.)
CALL DRMAX
CALL HIFRAM
CALL MOVET(FMIN,Y(1))
C
Z=FMIN
B(1)=FMIN
C(1)=SETLNP(1.,6)
DO 1 I=2,NSTEP
  YP=XT+XS
  C(1)=SETLNP(0.,3)
  CALL DRAWT(XT,Y(1))
  CALL OLDEMT
  CALL MOVE(XR+9.,YR-.9)
  CALL SETCHP(1.,0.,1.,2.,0.)
  CALL SETTOU(12,0)
  CALL SETCUR(.4)
  CALL PLTEXT("RELATIVE E-MAGNETFELDSTÄRKE >H [G]<Y")=.48
1)
  CALL MOVE(XR-.3,YR+.7)
  CALL SETTAN(1.57)
  CALL PLTEXT("COS<θ>Y/ε<θ>H",13)
  CALL SETCHP(1.,0.,1.,YH,0.)
  CALL MOVE(XR,YR-4.*YD)
  CALL PLTEXT(TEXT,30)
  CALL SETTOU(6,0)
  YHH=.45
  CALL MOVE(XR+9.,YR-5.*YD)
  CALL SETCHP(1.,0.,1.,2.,0.)
  CALL SETPEN(1)
  CALL PLTEXT("E-K=E-E<ε>+C<ε>H<ε>")=.22
  CALL PLNUMB(2,0.,YR,-3)
  CALL PLTEXT("S<ε>=1",6)
  CALL PLPLOTCL
RETURN
END
SUBROUTINE ISHAPE(NL,NC,NA,NTEST,NSTEP,STEP,FMIN,D)
C
C CALCULATES THE COMPLEX LINE SHAPE
C
LOGICAL NTEST
COMMON/ESR1/AMP(1000),SP(1000,7)
COMMON/ESR2/NU(7),S(7),A(7,15)
COMMON/ESR3/B(100,100),W,P,N,TZ,T2
COMMON/ESR5/Z(3000)
COMMON/FILE/IN,IO
COMPLEX Z,B,H
COMPLEX CRS,CLS(100),CG,JXX,IM
COMPLEX CB(100,100),CL(100,100),CR(100,100),E(100),CS(100)
COMPLEX T(100),Q(100)
REAL X(100)
FORMAT(10I10)
FORMAT(10F10,3)
C
IM=CMPLX(0.,1.)
NI=NSTEP+1
NF=NSTEP/2+1
NLZ=NL/2
NLH=NL-NLZ
C
C CONSTRUCTION OF MATRIX B
C
DO 41 I=1,NL
  DO 43 J=1,NC
    X(J)=0.
  DO 43 L=1,NA
    43 X(J)=X(J)+A(L,J)*SP(I,L)
    K1=(I-1)*NC+1
    K2=I*NC
    DO 44 L=K1,K2
      J=L-(I-1)*NC
      44 B(L,L)=IM*CMPLX(X(J),0.)+B(L,L)
    41 CONTINUE
C
C DIAGONALISATION OF THE CONSTANT MATRIX B
C
CALL ALLMAT(B,CL,E,N,NTEST)
C
C CALCULATION OF Q AND T
C
DO 50 I=1,N
  50 Q(I)=CMPLX(P,0.)
  DO 51 I=1,NL
    K1=(I-1)*NC+1
    K2=I*NC
    DO 52 J=K1,K2
      52 T(J)=CMPLX(AMP(I),0.)
    51 CONTINUE
C
C CALCULATION OF THE SHAPE-VECTOR CS
C
DO 61 K=1,N
  DO 62 L=1,N
    CLS(L)=(0.,0.)
  DO 62 I=1,N
    CLS(L)=CLS(L)+T(L)*B(L,K)*CL(K,I)*Q(I)
  CS(K)=10.,0.
  DO 63 I=1,N
    63 CS(K)=CS(K)+CLS(L)
  61 CONTINUE
C
C CALCULATION OF THE COMPLEX LINE SHAPE

```

```

C
XX=FMIN-STEP
DO 70 I=1,NSTEP
XX=XX+STEP
Y(I)=-AMAG(Z(I))
IF(MOD(I,NN).EQ.0) WRITE(10,1) I,XX,Y(I)
YY=ABS(Y(I))
IF(YY.GT.YMAX) YMAX=YY
CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE XSTEP(NC,NA,NTEST,NSTEP,STEP,FMIN)
C
C DETERMINES THE NUMBER OF STEPS
C
LOGICAL NTEST
COMMON/ESR1/ AMP(1000),SP(1000,7)
COMMON/ESR2/ NU(7),S(7),A(7,15)
COMMON/ESR3/ B(100,100),W,P,N,TZT,T2
COMMON/FILE/ IN,IO
COMMON/FORMAT/32H TEST OUTPUT OF SUBROUTINE XSTEP/
1104,28FMIN, EMAX, WMAX, WHIN, STEP,5F10.3/
C
NDIM=1000
EMAX=0.
WMAX=0.
WHIN=1000.
DO 1 J=1,NC
H=0.
DO 2 I=1,NA
H=H+A(I,J)*SP(1,1)
IF(H.GT.EMAX) EMAX=H
IF(W.GT.WMAX) WMAX=W
IF(W.LT.WHIN) WHIN=W
CONTINUE
FMIN=EMAX-8.*WMAX
STEP=WHIN/8.
NSTEP=NC*INT(-FMIN/STEP)+1
IF(NSTEP.LE.NDIM) GO TO 4
NSTEP=FMIN/STEP/REAL(NDIM-10)
GO TO 3
IF(NTEST) WRITE(10,13) FMIN,EMAX,WMAX,WHIN,STEP
RETURN
END
SUBROUTINE YDERIV(NSTEP,NN,STEP,FMIN,YMAX)
C
C TAKES THE DERIVATIVE OF THE REAL PART OF THE COMPLEX LINE SHAPE
C CALCULATED BY SUBROUTINE MORRIS
C
COMMON/ESR4/ Y(3000)
COMMON/ESR5/ Z(3000)
COMMON/FILE/ IN,IO
COMMON/FORMAT/32H
FORMAT(110,2F10.4)
NN=NSTEP/200
YMAX=0.
Y2=0.
XX=FMIN-STEP
DO 44 I=1,NSTEP
XX=XX+STEP
Y1=Y2
Y2=REAL(Z(I))
Y(I)=(Y2-Y1)/STEP
IF(I.LE.1) GO TO 44

```

```

C
XX=FMIN-STEP
DO 70 I=1,NSTEP
XX=XX+STEP
IXX=CMPLX(0.,XX)
Z(I)=CMPLX(0.,0.)
DO 71 K=1,N
H=E(K)*IXX
Z(I)=Z(I)+C(K)/(H*H)
70 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE MORRIS(NSTEP,NL,NC,NA,FMIN,STEP,GK)
C
C CALCULATES SPECTRUM ACCORDING TO FORMULA OF MORRIS
C
REAL K,KP(1000)
COMMON/ESR1/ AMP(1000),SP(1000,7)
COMMON/ESR2/ NU(7),S(7),A(7,15)
COMMON/ESR3/ B(100,100),W,P,N,TZT,T2
COMMON/ESR5/ Z(3000)
COMMON/FILE/ IN,IO
COMMON/FORMAT/32H TEST OUTPUT OF SUBROUTINE MORRIS/
1104,28FMIN, EMAX, WMAX, WHIN, STEP,5F10.3/
C
DIMENSION W(15)
K=GK
PH=0.
DO 8 I=1,NL
PH=PH+AMP(I)
8 PH=PH+AMP(I)
DO 9 I=1,NL
PH(I)=AMP(I)/PH
IXX=CMPLX(0.,1.)
IF(NL.GT.1000)GOTO 7
WRITE(6,10)K,NL,NC,NA
10 FORMAT(1H,24K=,G10.2,3HNC=,I3,3HNA=,I3)
DO 1 I=1,NL
H=0.
DO 3 L=1,NA
H=H+A(I,1)*SP(1,1)
H=H+I*H-1./TZT-K
XX=FMIN-STEP
DO 4 II=1,NSTEP
XX=XX+STEP
IXX=CMPLX(0.,XX)
ZG=CMPLX(0.,0.)
DO 5 J=1,NL
ZG=CG+PK(J)/(H(I)*IXX)
Z(II)=Z(II)+CG/(1+K*CG)
7 CONTINUE
RETURN
END
SUBROUTINE YSHAPE(NSTEP,NN,STEP,FMIN,YMAX)
C
C TAKES THE IMAGINARY PART OF THE COMPLEX LINE SHAPE
C
COMMON/ESR4/ Y(3000)
COMMON/ESR5/ Z(3000)
COMMON/FILE/ IN,IO
COMMON/FORMAT/32H
FORMAT(110,2F10.4)
NN=NSTEP/200
YMAX=0.
XX=FMIN-STEP

```



```

21 IF(N.EQ.2) GO TO 2
22 N1=N-N+1
  *IF(CABS(A(N,N)).GT.ZERO)
  *2 IF(ABS(REAL(A(N,N-1)/A(N,N))+ABS(AMAG(A(N,N-1)/A(N,N)))-1.E-9)
  *2 LAMBDA(MN1)=A(N,N)+SHIFT(1)
23 IF(ABS(REAL(A(N,N-1))+ABS(AMAG(A(N,N-1))).GE.EPS) GO TO 25
24 I=COUNT-1
  N=N-1
  GO TO 21
25 SHIFT(2)=(A(N-1,N-1)+A(N,N)+CSORT(A(N-1,N-1)+A(N,N)))*2
  *4.*(A(N,N)*A(N-1,N-1)+A(N,N-1)*A(N-1,N-1))/2.
  IF(CABS(SHIFT(2)).GT.ZERO) GO TO 26
  SHIFT(3)=A(N-1,N-1)+A(N,N)
  GO TO 27
26 SHIFT(3)=(A(N,N)*A(N-1,N-1)-A(N,N-1)*A(N-1,N-1))/SHIFT(2)
27 IF(CABS(SHIFT(2)-A(N,N)).LT.CABS(SHIFT(3)-A(N,N))) GO TO 28
  INDEX=3
  GO TO 29
28 INDEX=2
29 IF(CABS(A(N-1,N-2)).GE.EPS) GO TO 30
  LAMBDA(MN1)=SHIFT(2)+SHIFT(1)
  LAMBDA(MN1+1)=SHIFT(3)+SHIFT(1)
  I=COUNT-1
  N=N-2
  GO TO 30
30 SHIFT(1)=SHIFT(1)+SHIFT(INDEX)
  DO 31 I=1,N-1
  *1 I=1,N-1)-SHIFT(INDEX)
  *1 I=1,N-1)-SHIFT(INDEX)
  IF(I=COUNT-1) GO TO 32
  NCAL=N-N
  GO TO 37
32 N1=N-1
  TEMP1=A(1,1)
  TEMP2=A(2,1)
  DO 36 R=1,NM1
  *1 R=1
  *REAL(TEMP2)*2+AIMAG(TEMP2)*2+
  *REAL(TEMP2)*2+AIMAG(TEMP2)*2+
  IF(ABS(RHO).LT.ZERO) GO TO 201
  COS=TEMP1/RHO
  SIN=TEMP2/RHO
  INDEX=MAX0(R-1,1)
  DO 33 I=INDEX,N
  TEMP=CONJ(COS)*A(R,I)+CONJ(SIN)*A(RP1,I)
  A(R,I)=TEMP
  A(RP1,I)=CONJ(COS)*A(R,I)+CONJ(SIN)*A(RP1,I)
  TEMP1=A(RP1,I)
  TEMP2=A(R+2,I)
  IF(ABS(RHO).LT.ZERO) GO TO 36
  DO 34 I=1,R
  TEMP=COS*A(I,R)+SIN*A(I,RP1)
  A(I,RP1)=CONJ(SIN)*A(I,R)+CONJ(COS)*A(I,RP1)
  A(I,R)=TEMP
  INDEX=MIN0(R+2,N)
  DO 35 I=RP1,INDEX
  A(I,R)=SIN*A(I,RP1)
  A(I,RP1)=CONJ(COS)*A(I,RP1)
  CONTINUE
  I=COUNT-ICOUNT+1
  GO TO 22
37 IF(NCAL.EQ.0) GO TO 57
  N=N
  NM1=N-1
  EPS=ANAL(CABS(LAMBDA(1)),CABS(LAMBDA(2)))*1.E-8
  IF(AUS(EPS).LT.ZERO) EPS=1.E-12
  IF(N.EQ.2) GO TO 38
  EPS=ANAL(CABS(LAMBDA(1)),CABS(LAMBDA(2)))*1.E-8
  IF(AUS(EPS).LT.ZERO) EPS=1.E-12
  N(1,1)=A(1,1)
  N(1,2)=A(1,2)
  N(2,1)=A(2,1)
  N(2,2)=A(2,2)
  DO 39 J=1,N
  DO 40 I=1,NCAL
  DO 39 J=1,N
  HL(I,J)=H(I,J)
  HL(I,J)=H(I,J)
  HL(I,1)=H(I,1)-LAMBDA(L)
  DO 44 I=1,NM1
  MULT(I)=0.
  INTH(I)=.FALSE.
  IPI=1+1
  IF(CABS(HL(I+1,I)).LE.CABS(HL(I,1))) GO TO 42
  INTH(I)=.TRUE.
  DO 41 J=1,N
  TEMP=HL(I+1,J)
  HL(I+1,J)=HL(I,J)
  HL(I,J)=TEMP
  IF(CABS(HL(I,1)).LT.ZERO) GO TO 44
  MULT(I)=HL(I+1,I)/HL(I,1)
  DO 43 J=PI,N
  HL(I+1,J)=HL(I+1,J)+MULT(I)*HL(I,J)
  CONTINUE
  DO 45 I=1,N
  VECT(I)=.FALSE.
  TWICE=.FALSE.
  IF(CABS(HL(N,N)).LT.ZERO) HL(N,N)=EPS
  VECT(N)=VECT(N)/HL(N,N)
  DO 48 I=1,NM1
  K=N-1
  DO 47 J=K,NM1
  VECT(K)=VECT(K)-HL(K,J+1)*VECT(J+1)
  IF(CABS(HL(K,K)).LT.ZERO) HL(K,K)=EPS
  VECT(K)=VECT(K)/HL(K,K)
  SSS=0.
  DO 1001 I=1,N
  SSS=SSS+REAL(VECT(I))*2*(AIMAG(VECT(I)))*2
  SSS=SSS+REAL(VECT(I))*2*(AIMAG(VECT(I)))*2
  DO 50 I=1,N
  VECT(I)=VECT(I)/SSS
  IF(TWICE) GO TO 52
  DO 51 I=1,NM1
  IF(.NOT.INTH(I)) GO TO 51
  VECT(I)=VECT(I)
  VECT(I+1)=TEMP
  VECT(I+1)=VECT(I+1)+MULT(I)*VECT(I)
  TWICE=.TRUE.
  GO TO 46
52 IF(N.EQ.2) GO TO 55
  NM2=N-2
  DO 54 I=1,NM2
  N1=N-1-I
  N1=N-1-I
  DO 53 J=N1,N
  VECT(J)=H(J,N1)*VECT(N1+1)+VECT(J)
  INDEX=INT(N1)
  TEMP=VECT(N1+1)
  VECT(N1+1)=VECT(INDEX)
  VECT(INDEX)=TEMP
  
```

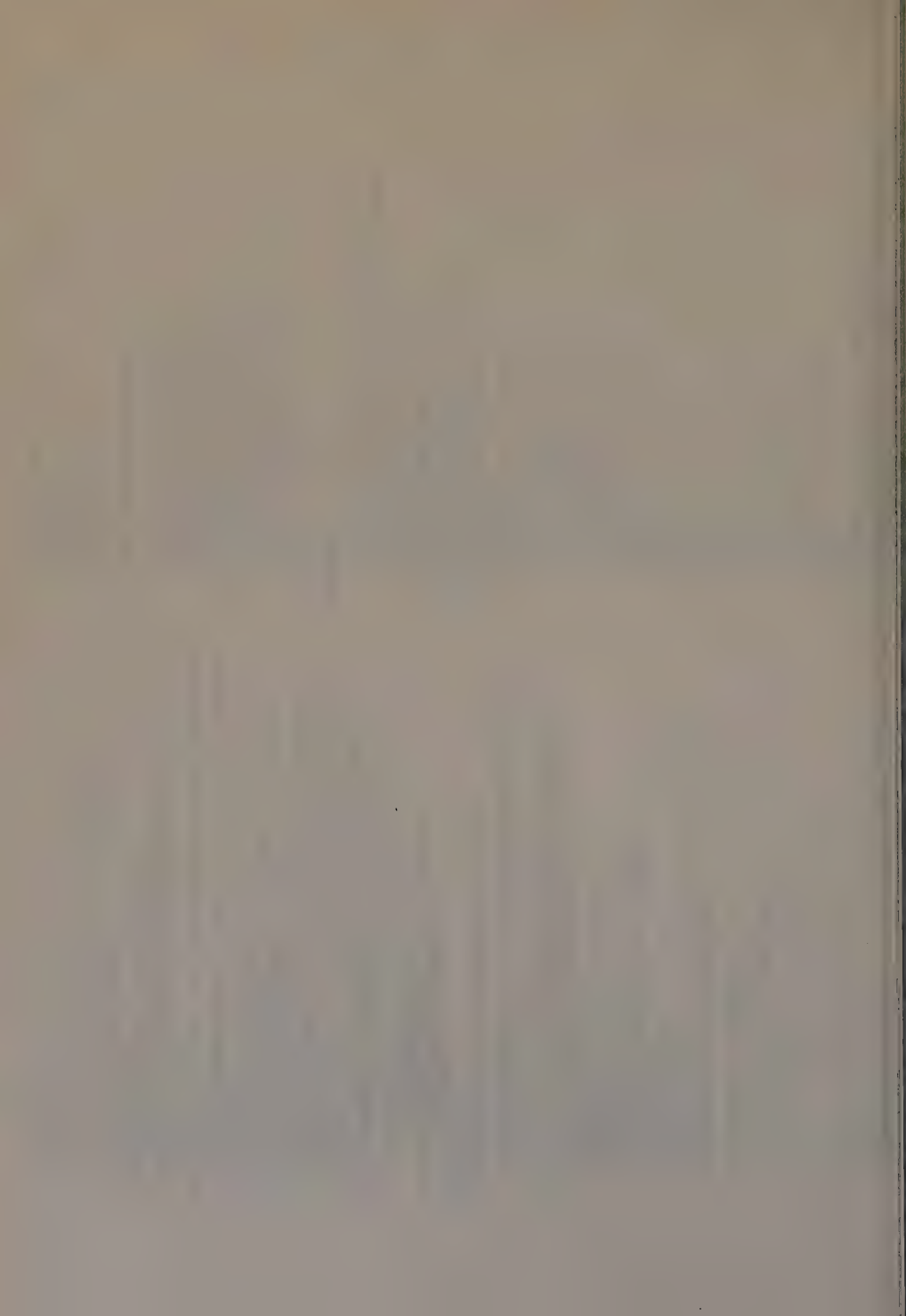
```

54 VECT(INDEX)=TEMP
55 DO 56 I=1,N
56 A(I,L)=VECT(I)
CALL NVRT(A,CL,N)
IF (NCL=60,N) GO TO 62
IF (NCL=60,N) GO TO 62
FORMAT(6H NCL = ,I3)
GO TO 57
63 SUNEIG=0.0
DO 59 I=1,NCL
59 SUNEIG=SUNEIG+LAMBDA(I)
IF (INTTEST) WRITE(6,60) TRACE,SUNEIG
60 RETURN
61 SUBROUTINE NVRT(IQ,ONV,N)
C
C INVERTS THE LEFT EIGENVECTORS
C
COMPLEX Q(100,100),CONV(100,100),TEMP(100,100),P(100)
COMPLEX TFR
COMMON/TEM/ TEMP
C
DO 410 I=1,N
DO 410 J=1,N
TEMP(I,J)=Q(I,J)
CONV(I,J)=CMPLX(0.,0.)
DO 11 I=1,N
11 CONV(I,I)=CMPLX(1.,0.)
12 I=1
13 L=K
9 S=CABS(TEMP(I,K))
T=CABS(TEMP(L,K))
WRITE(6,1) S,T
14 FORMAT(10F10.4)
IF (S-T) 10,10,20
20 L=I
10 IF (I-N) 30,40,30
30 I=I+1
40 IF (L-K) 50,60,50
J=K
TFR=TEMP(K,J)
TEMP(K,J)=TEMP(L,J)
TEMP(L,J)=TFR
15 I=I+1
8 J=J+1
GO TO 6
7 DO 69 IN=1,N
TFR=CONV(K,IN)
CONV(K,IN)=CONV(L,IN)
CONV(L,IN)=TFR
69 I=K+1
71 TFR=TEMP(I,K)/TEMP(K,K)
TEMP(I,K)=CMPLX(0.,0.)
J=K+1
3 TEMP(I,J)=TEMP(I,J)-TFR*TEMP(K,J)
IF (J-N) 5,4,5
5 J=J+1
GO TO 3
4 DO 39 IN=1,N
39 CONV(I,IN)=CONV(I,IN)-TFR*CONV(K,IN)
16 I=I+1
70 I=I+1
GO TO 71
80 IF (K-N+1) 90,91,90
90 K=K+1
GO TO 92
91 DO 750 IN=1,N
750 ONV(IN,IN)=CONV(N,IN)/TEMP(N,N)
I=N-1
53 J=J+1
DO 751 IN=1,N
751 P(I,IN)=CMPLX(0.,0.)
DO 752 IN=1,N
752 P(IN)=P(IN)+TEMP(I,J)*CONV(J,IN)
IF (J-N) 100,101,100
100 J=J+1
GO TO 102
101 DO 753 IN=1,N
753 ONV(I,IN)=(CONV(I,IN)-P(IN))/TEMP(I,I)
IF (I-1) 110,120,110
110 I=I-1
GO TO 99
120 RETURN
END
SUBROUTINE ZET(TT,TOT)
C
C YIELDS COMPUTATION TIME
C
COMMON/FILE/ IN,IO
FORMAT(/5X,IHT,I3,20X,IH=,F10.2)
CALL SECOND(T)
IF (TT) 1,2,1
TS=0.
TTO=T
GO TO 4
TS=T-TT
WRITE(10,3) NCLOCK,TS
TT=T
TOT=TT-TTO
NCLOCK=NCLOCK+1
RETURN
END

```



```
C      VX(T(I)-SIGT(I))*2*(I)**4  
C      IF (TYP.EQ."N") GO TO 2  
C      Y(I) = ALOG(EK(I)) - ALOG(T(I))-C  
C      VY(I) = (SIGEK(I)/EK(I))**2 + (SIGT(I)/T(I))**2  
C      GO TO 1  
C      2 Y(I)=ALOG(EK(I))  
C      VY(I)=(SIGEK(I)/EK(I))**2  
C      1 CONTINUE  
C      CALL LLEASO  
C      DH=-R*B  
C      IF (TYP.EQ."E") DH = DR/1000.  
C      SIGH=R*SORT(VB)  
C      IF (TYP.EQ."E") SIGH = SIGH/1000.  
C      DS=R*A  
C      SIGS=R*SORT(VA)  
C      RO=-CK  
C      COV=RO*SIGH*SIGS  
C      9 RETURN  
C      END  
C      SUBROUTINE LLEASQ  
C      LEAST-SQUARES ADJUSTMENT OF N DATA POINTS WITH COORDINATES  
C      (X(1),Y(1)) AND VARIANCES (VX(1),VY(1)) TO THE LINEAR FUNCTION  
C      Y = A+B*X, THE WEIGHTED SUM OF SQUARES OF THE X AND Y RESIDUALS  
C      IS MINIMIZED. COMMONLY KNOWN NOTATION BASED ON W.E.DEMING)  
C      COMMON/CB01/ N,DUMW1(10)  
C      COMMON/CB04/ X(50),YX(50),Y(50),VY(50)  
C      COMMON/CB05/ A,V,B,C,K  
C      COMMON/CB08/ COV  
C      DIMENSION FO(50),W(50)  
C      FIND APPROXIMATE VALUES OF SLOPE AND INTERCEPT  
C      NH = N/2  
C      X1 = 0.  
C      Y1 = 0.  
C      X2 = 0.  
C      Y2=0.  
C      DO 1 I = 1,NH  
C      J = N-NH+1  
C      X1 = X1 + X(I)  
C      Y1 = Y1 + Y(I)  
C      X2 = X2 + X(J)  
C      Y2 = Y2 + Y(J)  
C      1 B = (Y2-Y1)/(X2-X1)  
C      A=(Y2-B*X2)/FLOAT(NH)  
C      START ITERATIONS  
C      DO 10 K = 1,10  
C      DO 2 I = 1,N  
C      FO(I) = Y(I) - A-B*X(I)  
C      2 W(I) = 1./(B**2*VX(I)+VY(I))  
C      AA=0.  
C      AB=0.  
C      BB=0.  
C      AO=0.  
C      BO=0.  
C      OO=0.  
C      DO 3 I = 1,N  
C      AA=AA+W(I)  
C      AB=AB+W(I)*X(I)
```

Lebenslauf

Ich wurde am 22.4.1953 als Sohn der Gastwirtseheleute Ludwig und Berta Stiegler in Herbruck geboren. Von 1959 bis 1964 besuchte ich die Volksschule in Alfalter. Anschließend ging ich in das Gymnasium nach Herbruck, wo ich 1973 das Abitur ablegte. Im November 1973 begann ich das Studium der Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg. Von 1975 bis 1980 studierte ich Chemie und Mathematik und legte in diesen Fächern das Staatsexamen im Juni 1980 ab. Von Oktober 1980 an arbeitete ich bei Prof.Dr.W.Jaenicke an der vorliegenden Dissertation.





